



CONTROL, TRATAMIENTO Y REDUCCIÓN DE MICRO PLÁSTICOS  
Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES  
URBANAS Y EN EL MEDIO COSTERO FRONTERIZO

# PROTOCOLO GENERAL DE EJERCICIO INTERLABORATORIO

ACTIVIDAD 1: Desarrollo de herramientas para la  
evaluación de microplásticos y CEC en las EDAR y  
el medio acuático.

Interreg



Cofinanciado por  
la Unión Europea  
Cofinanciado pela  
União Europeia

España – Portugal





<b>Actividad</b>	1. Desarrollo de herramientas para la evaluación de microplásticos y CEC en las EDAR y el medio acuático
<b>Acción</b>	1.3 Ejercicio interlaboratorio para la validación de metodología analítica para la determinación de compuestos indicadores en aguas residuales
<b>Fecha de actualización</b>	28/02/2025
<b>Versión</b>	1
<b>Autores</b>	INTECMAR
<b>Participantes</b>	USC, AEdP, IEO





# Índice

<b>1. INTRODUCCION .....</b>	<b>4</b>
<b>2. ASEGURAMIENTO DE CALIDAD .....</b>	<b>4</b>
<b>3. ORGANIZACION DEL PROGRAMA .....</b>	<b>5</b>
3.1 Gestión y planificación .....	5
3.2 Confidencialidad .....	5
3.3 Etapas .....	6
3.4 Sistema de gestión.....	7
3.5 Subcontratistas .....	7
<b>4. PARTICIPACIÓN EN EL PROGRAMA.....</b>	<b>8</b>
4.1 Proceso de inscripción .....	8
4.2 Preparación de las muestras de ensayo .....	9
4.2.a. Identificación de las muestras .....	9
4.2.b. Manipulación y almacenamiento .....	9
4.2.c. Embalaje y etiquetado .....	9
4.3 Ensayos de homogeneidad.....	10
4.4 Ensayos de estabilidad .....	10
4.5 Envío y recepción de los materiales de ensayo.....	11
4.6 Análisis de los materiales de ensayo .....	11
4.7 Envío de resultados de los participantes.....	12
4.7.a. Colusión y falsificación de resultados .....	12
4.8 Envío de informes a los participantes .....	12
4.8.a. Elaboración de informes .....	13
4.8.b. Emisión de informes.....	13
<b>5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO .....</b>	<b>13</b>
5.1. Tratamiento de los datos inconsistentes o aberrantes.....	15
5.1.a. Test de Grubbs. ....	16
5.1.b. Test estadísticos robustos basados en la mediana.....	16
5.2. Normalidad estadística de los datos .....	17
5.2.a. Test de Kernel.....	17
5.3. Establecimiento del valor asignado.....	18
5.3.a. Incertidumbre del valor asignado .....	19
5.4 Desviación estándar del ensayo de aptitud .....	20
5.5 Apelaciones y quejas .....	21





6. DEFINICIONES..... 22

7. REFERENCIAS..... 23





## 1. INTRODUCCION

El proyecto BlueWWater tiene como objetivo la mejora de la calidad de las masas de agua fluviales, de transición y costeras, por medio del control, seguimiento y evaluación de las emisiones de microplásticos y contaminantes emergentes (CEs) al medio acuático, a través del estudio de la eficiencia de las estaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (EDAR) en las regiones de Galicia y norte de Portugal, y del riesgo ambiental de estos contaminantes, garantizando así un uso sostenible de los recursos hídricos y contribuyendo a la implementación de la normativa comunitaria.

El proyecto desarrollará metodologías analíticas automatizadas de alto rendimiento (Actividad 1) que faciliten la monitorización de estos contaminantes en las masas de agua.

Para el estudio de la eficacia de eliminación de los compuestos indicadores en las EDARs, tal y como indica la propuesta de Directiva sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas, es necesario disponer de metodologías analíticas que hayan demostrado su validez para estas determinaciones.

Para ello, los laboratorios necesitan implantar un sistema de control de calidad en el que un requisito muy recomendable y, en algunos casos exigido, es la participación en **ensayos de aptitud, es decir, en ejercicios de intercomparación con otros laboratorios.**

Por esta necesidad, se organiza esta comparación interlaboratorios para la determinación de los compuestos indicadores en aguas residuales con la participación de como mínimo 12 laboratorios.

El protocolo para desarrollarlo está fundamentado en las siguientes guías y documentos internacionalmente aceptados en este tipo de programas: Norma UNE-EN ISO/IEC 17043:2023. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud.; Norma ISO 13528:2022. *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*; *The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 78 (1), 145-196 (2006).*

El siguiente protocolo tiene como objetivo presentar la sistemática establecida por INTECMAR, como organizador del ejercicio, para el correcto desarrollo del ensayo de aptitud entre aquellos laboratorios participantes.

## 2. ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

Este ensayo de aptitud está basado fundamentalmente en los requisitos detallados en la norma internacional UNE-EN ISO 17043.



El programa cuenta con un grupo de trabajo dirigido por los coordinadores del proyecto en INTECMAR y asesorado por profesionales del ámbito público y privado, seleccionados según su experiencia profesional previamente acreditada.

Este grupo se reúne, como mínimo una vez al mes, con el fin de colaborar en el control y desarrollo de este protocolo y de esta parte del proyecto BlueWWater.

### 3. ORGANIZACION DEL PROGRAMA

#### 3.1 Gestión y planificación

INTECMAR gestiona este ensayo de aptitud/interlaboratorios siempre de acuerdo con principios aceptados internacionalmente. En particular aquellos establecidos dentro del Protocolo Armonizado Internacional para los Ensayos de Aptitud en Química Analítica de IUPAC (*International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry*).

Se planifica con anterioridad suficiente (último trimestre del año 2024) el programa, calendario y solicitud de los ítems de ensayo, y se asegura que éstos se preparan según lo descrito.

Dicha planificación tiene una información mínima en la que se incluye, entre otras, la forma de obtención, procesamiento y distribución de los ítems, fechas previstas de inicio y de fin, información que se enviará a los participantes, medida en que se publicarán los resultados y origen.

INTECMAR tiene conocimientos técnicos y experiencia suficiente en los temas relacionados con la planificación de los ensayos interlaboratorios.

El seguimiento rutinario del programa de ensayo de aptitud es responsabilidad de los coordinadores del proyecto en INTECMAR.

La responsabilidad final del ensayo de aptitud recae en los coordinadores del proyecto en INTECMAR. Cuando se consulta a expertos externos, INTECMAR no revela ninguna información de los participantes.

#### 3.2 Confidencialidad

Toda la información obtenida por INTECMAR sobre los participantes, incluidas sus valoraciones de desempeño, z-score, es confidencial y no se revelará a terceros a menos que sea aceptado explícitamente por el participante para el fin concreto del Proyecto BlueWWater.

Para preservar esta confidencialidad, los participantes reciben los informes de los resultados de este ejercicio interlaboratorio, pero sin identificar los laboratorios individuales.

Cualquiera que desee utilizar datos de los informes de INTECMAR en sus propias publicaciones debe primero solicitar permiso de INTECMAR. La distribución de



publicaciones explotando datos de INTECMAR debe tener consentimiento, conocimiento o aprobación previos.

### 3.3 Etapas

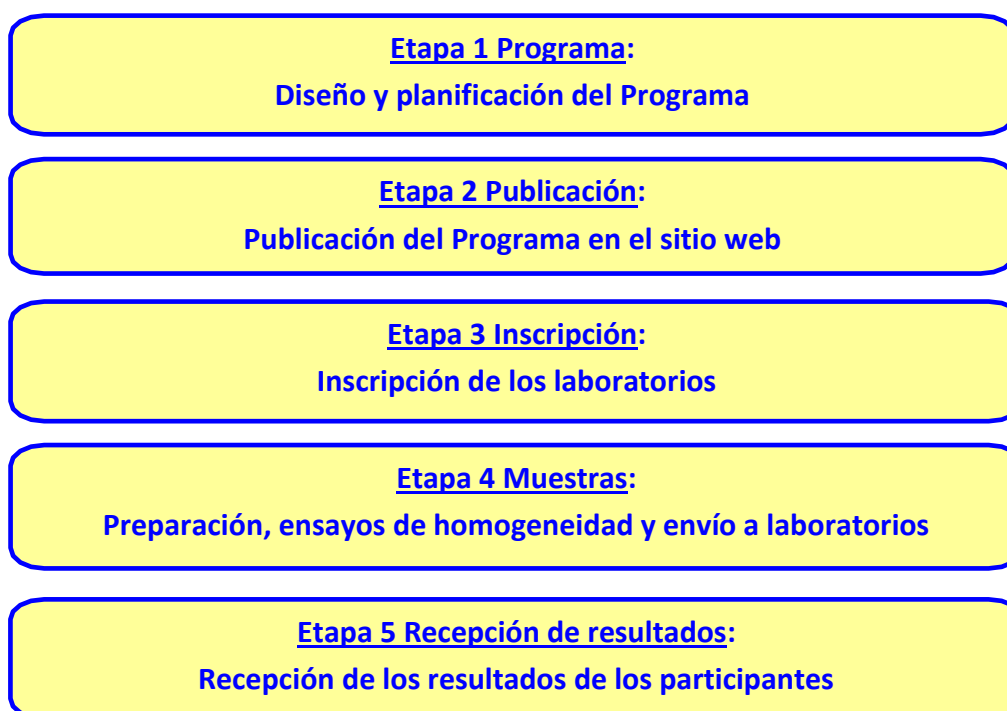
Este programa de ensayos aptitud/interlaboratorios es organizado por INTECMAR en colaboración con el grupo de trabajo.

El proceso típico de realización de un ensayo de aptitud es resumidamente el siguiente:

- a) Preparación de las muestras de ensayos
- b) Ensayos de homogeneidad en laboratorios de referencia.
- c) Envío de los materiales de ensayo en la fecha anunciada.
- d) Los laboratorios participantes analizan las muestras de ensayo y envían los resultados en una fecha determinada.
- e) Evaluación estadística de los resultados.
- f) Envío del informe final a todos participantes.

Si existe un retraso en alguna de estas etapas se informa por correo electrónico a los participantes.

Esquemáticamente, el programa de ensayos de aptitud/interlaboratorios se organiza de acuerdo con las siguientes etapas:





**Etapa 6 Análisis de resultados:**  
**Evaluación y comparación de resultados de los participantes.**  
**Evaluación estadística y desempeño**

**Etapa 7 Informe de resultados:**  
**Envío del Informe de resultados a los participantes.**

### 3.4 Sistema de gestión

Este ensayo de aptitud/interlaboratorios está gestionado de acuerdo con la sistemática y requisitos establecidos en la norma **UNE-EN ISO 17043:2023** y el estudio de los resultados está basado en la estadística robusta definida en la norma **ISO 13528:2022**.

### 3.5 Subcontratistas

INTECMAR, como organizador de este ensayo de aptitud/interlaboratorios, no subcontrata la planificación del programa de ensayos de aptitud, la evaluación del desempeño y la autorización del informe final. Sin embargo, se asesora con una consultoría contratada específicamente para este ejercicio, según lo aprobado en el formulario de candidatura del proyecto BlueWWater.

Cuando se subcontratan servicios de análisis a terceros (entidades externas) para fines de verificación o evaluación de los ítems de ensayo, estos deberán poseer la competencia suficiente y en su caso estar acreditados según norma ISO 17025 o las especificaciones que se establezcan según sea el caso.

La preparación de los materiales de ensayo es realizada por INTECMAR.

Los ensayos de homogeneidad y estabilidad se realizan en un laboratorio designado, diferente del que realiza la preparación y envío del material de ensayo.

El laboratorio designado puede participar también en el ensayo de aptitud/interlaboratorios. En este caso, su participación será tratada de la misma manera que cualquiera de los demás participantes y aplicarán las mismas reglas de confidencialidad.





## 4. PARTICIPACIÓN EN EL PROGRAMA

INTECMAR ha establecido un número mínimo de 7 participantes por parámetro para desarrollar el ensayo de aptitud con tratamiento estadístico. Por debajo de 7 resultados no se realiza ninguna evaluación estadística ni de desempeño.

INTECMAR solicita a los laboratorios participantes analizar todos los parámetros en todos los materiales de ensayo que integran la ronda correspondiente.

### 4.1 Proceso de inscripción

Para la operación de los programas de ensayos de aptitud, se contacta por correo electrónico, desde la dirección [interlaboratorio@intecmar.gal](mailto:interlaboratorio@intecmar.gal). Se cuenta además con el sitio web <https://bluewater.eu/interlab/> construido y gestionado por la coordinación del proyecto BlueWWater. Mediante ambos medios se facilita el enlace a un formulario web, donde los participantes introducen sus datos y se comprometen a enviar los resultados de los análisis de los materiales de ensayo.

El trascurso de las siguientes etapas del ejercicio también se informa por los mismos medios:

- *Entrega de instrucciones a los participantes*
- *Seguimiento de la recepción de muestra*
- *Entrada de resultados*
- *Evaluación estadística*
- *Informe de resultados*

INTECMAR informa a los participantes por correo electrónico acerca de:

- ✓ Fecha de envío de los materiales de ensayo.
- ✓ Instrucciones para tratar los materiales y sus condiciones de conservación
- ✓ Aviso de fin de plazo 5 días antes del límite de entrega de resultados.
- ✓ Fecha límite de envío de resultados.
- ✓ Instrucciones para registrar y notificar los resultados (unidades, número de cifras significativas, etc.) mediante las hojas de cálculo o formularios de respuesta.

Los laboratorios inscritos reciben también un código interno individual que tiene carácter confidencial.

Los Términos y Condiciones para este Programa de Ensayos de Aptitud se encuentran en el formulario de inscripción. Los objetivos del ejercicio se comunican por correo electrónico y se encuentran disponibles en el sitio web.



### 4.2 Preparación de las muestras de ensayo

Los materiales de ensayo, tanto de agua superficial como residual son preparados por INTECMAR.

#### 4.2.a. Identificación de las muestras

Se adjudica un código de identificación para cada muestra preparada. Se genera una etiqueta de identificación de los ítems destinados al ensayo de aptitud, que servirán para garantizar su trazabilidad durante el desarrollo de la ronda.



#### 4.2.b. Manipulación y almacenamiento

INTECMAR asegura el control de acceso a los materiales de ensayo a través de su identificación y de unas condiciones de almacenamiento y de seguridad adecuadas, que permiten preservar y separar el material para evitar su contaminación y degradación.

Para asegurar la debida manipulación del ítem de ensayo y adecuada conservación se procede según lo indicado en este procedimiento.

Se evalúa el estado de todos los ítems de ensayo a intervalos especificados durante su periodo de almacenamiento, para detectar posibles deterioros.

Se llevan a cabo todas estas actividades bajo supervisión y control del responsable designado para estas tareas.

#### 4.2.c. Embalaje y etiquetado

El proceso de embalaje y etiquetado de los ítems de ensayo es realizado por personal autorizado de INTECMAR atendiendo a lo descrito en este procedimiento general.

La secuencia de tareas principales son las siguientes:

- ✓ Estimar la cantidad de muestra necesaria y suficiente para la ronda, teniendo en cuenta:
  - *Número de laboratorios participantes*
  - *Ensayos de homogeneidad y estabilidad*



- *Ensayos de control de estabilidad a largo plazo*
- *Cantidad de muestras sobrantes para reenviar en caso necesario*
- *Posibles pérdidas, contaminación o deterioros de los ítems*
- ✓ Muestreo previo para asegurar su fiabilidad y representatividad
- ✓ Embotellado de las muestras en cantidad suficiente
- ✓ Etiquetado de identificación de los ítems de ensayo
- ✓ Segregación al azar de 10 muestras ya preparadas para ensayos de homogeneidad y estabilidad a realizar en el laboratorio designado.
- ✓ Segregación al azar de los ítems de ensayo a enviar a cada participante, tras la confirmación de la homogeneidad.
- ✓ Preparación de los envíos correspondientes.

Se controlan los procesos de embalaje y etiquetado, cuando es necesario, para asegurar la conformidad con los requisitos de seguridad y transporte pertinentes tanto nacionales, regionales o internacionales.

### 4.3 Ensayos de homogeneidad

INTECMAR garantiza la homogeneidad de los ítems de ensayo mediante el cumplimiento de los criterios estadísticos establecidos para tal fin en la norma ISO 13528:2022, el Protocolo Armonizado de la IUPAC y otros. La homogeneidad se determina una vez envasado el ítem de ensayo, tal y como se suministra al participante, pero antes del envío.

No se distribuirán a los participantes los ítems correspondientes hasta que las submuestras individuales sean de suficiente homogeneidad.

La homogeneidad y estabilidad, siempre que sea posible, requiere un muestreo previo para asegurar su fiabilidad.

Los materiales de ensayo deben cumplir con las características de homogeneidad y estabilidad para el desarrollo del ensayo de aptitud, aplicando los criterios detallados en el protocolo “Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de muestras de intercomparativo”

### 4.4 Ensayos de estabilidad

Las muestras de ensayo deben ser suficientemente estables durante el desarrollo del ensayo de aptitud. Esto incluye el tiempo entre la preparación y el inicio del ensayo, así como durante el transporte de las muestras y el periodo de tiempo establecido para que los participantes realicen los ensayos.

Los ítems de ensayo de aptitud deben cumplir con las características de estabilidad para el desarrollo del ensayo de aptitud, aplicando los criterios detallados en el



protocolo “Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de muestras de intercomparativo”.

#### 4.5 Envío y recepción de los materiales de ensayo

INTECMAR gestiona los procesos de embalaje y etiquetado, el transporte (nacional e internacional) que es subcontratado, pero se controlan las condiciones de transporte, la sistemática y la entrega correcta en el tiempo previsto.

El proceso de embalaje y etiquetado de los materiales de ensayo es realizado según lo descrito en el apartado 4.2.c. de este protocolo.

Una vez realizado este proceso se gestiona el envío de las muestras.

Los participantes son responsables de comunicar a INTECMAR la recepción correcta de las muestras solicitadas una vez las reciban, y en el caso de no recibirlas o éstas hayan llegado con alguna deficiencia, igualmente informar de dichas eventualidades.

Cuando por alguna causa se retrase el envío de las muestras, se informará a los participantes de esta situación por correo electrónico lo antes posible y siempre con anterioridad a la fecha previamente programada del envío.

#### 4.6 Análisis de los materiales de ensayo

Los participantes utilizarán sus métodos de rutina para los analitos y matrices incluidos en el ejercicio. Cuando los participantes declaren métodos diferentes, los resultados obtenidos de la evaluación estadística serán comparados respecto del valor asignado por consenso y del desempeño obtenidos de acuerdo con el método.

- ✓ Número de matrices: 2, agua residual y agua superficial
- ✓ Número de muestras: 3
  - Agua de medio receptor: río
  - Aguas residuales procedentes de EDAR: influente (no tratada) y efluente (tratada).
- ✓ Parámetros para analizar: sustancias de preocupación emergente contenidas en la Directiva (UE) 2024/3019 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas:

<b>Categoría 1: Sustancias que pueden tratarse con mucha facilidad</b>	<b>Nº CAS</b>
Amisulpride	71675-85-9
Carbamazepine	298-46-4
Citalopram	59729-33-8
Clarithromycin	81103-11-9
Diclofenac	15307-86-5





<b>Categoría 1: Sustancias que pueden tratarse con mucha facilidad</b>	<b>Nº CAS</b>
Hydrochlorothiazide	58-93-5
Metoprolol	37350-58-6
Venlafaxine	93413-69-5

<b>Categoría 2: Sustancias que pueden eliminarse con facilidad</b>	<b>Nº CAS</b>
Benzotriazole	95-14-7
Candesartan	139481-59-7
Irbesartan	138402-11-6
Mezcla de 4-Methylbenzotriazole and 5-Methylbenzotriazole	29878-31-7 / 136-85-6

#### 4.7 Envío de resultados de los participantes

INTECMAR informa siempre y previamente a los participantes de los plazos que disponen para enviar los resultados a través de correo electrónico y del sitio web <https://bluewater.eu/interlab/>

Es responsabilidad de los laboratorios participantes el cumplimiento de los plazos establecidos y para tal fin INTECMAR dispone de las siguientes medidas informativas:

- ✓ *Aviso de fin de plazo 5 días antes del límite*
- ✓ *Fecha límite de envío de resultados*

##### 4.7.a. Colusión y falsificación de resultados

INTECMAR no aceptará situaciones donde se sospeche de colusión, connivencia o falsificación de resultados de los participantes o entre los mismos participantes, y en última instancia, es responsabilidad de éstos evitar dichos escenarios que puedan comprometer la calidad del ensayo de aptitud y las buenas prácticas profesionales.

#### 4.8 Envío de informes a los participantes

Una vez que los participantes analizan los materiales de ensayo, proceden a informar de sus resultados a través de la cumplimentación de una hoja de cálculo o de un formulario, que se enviará con antelación suficiente. Seguidamente, tras la evaluación estadística correspondiente, INTECMAR elabora los informes de tal modo que sean claros y exhaustivos. Tendrán los datos de los participantes analizados de



forma conjunta y la comparación de resultados apropiada. Incluirán una indicación del desempeño individual de los participantes.

### 4.8.a. Elaboración de informes

INTECMAR no subcontrata la elaboración y autorización de los informes, realizando los mismos de tal modo que sean claros y exhaustivos.

El contenido mínimo que deben presentar los mismos incluye:

- ✓ *Nombre del Proyecto*
- ✓ *Nombre, dirección y datos de contacto del proveedor de ensayos de aptitud y del coordinador*
- ✓ *Número del informe e identificación del programa*
- ✓ *Código confidencial de los participantes*
- ✓ *Fecha, número de páginas y estado del informe*
- ✓ *Descripción de los materiales y métodos utilizados por los participantes*
- ✓ *Resultados de referencia*
- ✓ *Información sobre homogeneidad y estabilidad*
- ✓ *Los resultados obtenidos de desempeño junto con los datos estadísticos (valores asignados y el procedimiento utilizado para su obtención, resultados aceptables y gráficos, etc.), incluyendo los datos de trazabilidad e incertidumbre*
- ✓ *Comentarios o recomendaciones sobre los resultados si procede*

### 4.8.b. Emisión de informes

Los resultados obtenidos son presentados a los participantes en el informe global de ensayos de aptitud que es elaborado de acuerdo con este protocolo general.

Los informes no podrán ser reproducidos total o parcialmente sin la aprobación por escrito previa de INTECMAR y así quedará explícitamente declarado en el informe.

Una vez cerrado el plazo de introducción de resultados, INTECMAR se guarda un plazo máximo de 30 días para publicar el informe y comunicarlo debidamente a los participantes.

## 5. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO

En este protocolo se describe el diseño estadístico y los métodos seguidos para el análisis de los resultados. Los aspectos a destacar para este diseño son la exactitud (veracidad) e incertidumbre (precisión), el número mínimo de participantes, el número de ítems y de repeticiones, el número de cifras significativas, cómo realizar la estimación del valor asignado y de la precisión del ensayo, así como realizar la estimación de los valores atípicos y eliminarlos.

Para la evaluación del desempeño se tienen en cuenta diferentes criterios como los resultados obtenidos frente a los esperados, variación intra e interlaboratorios, variación entre métodos, posibles errores (valores atípicos), causas (normalmente



inusuales) que imposibilitan la evaluación de los resultados, asesoramiento a los participantes, otras sugerencias o recomendaciones y conclusiones.

No se consideran en la evaluación los datos recibidos e informados como “menor que” o por debajo del límite de cuantificación o detección reportado por el laboratorio participante.

Si la evaluación estadística y de desempeño presenta características inusuales, tales como: ciertas tendencias hacia sesgo positivo o negativo, distribuciones multimodales, etc. se evaluará de forma especial esta situación.

Este Protocolo presenta solamente una de las diferentes opciones de indicadores o puntuaciones de desempeño sin excluir que se puedan adoptar otras alternativas que ofrece las guías y normas aplicadas.

El análisis estadístico *z-score* es utilizado para este ensayo de aptitud cuantitativo. Una puntuación-*z* combina una estimación del error de un resultado con una desviación estándar.

Los resultados de los diferentes laboratorios para cada uno de los parámetros analizados se evalúan la puntuación *z-score*, que es un índice de desempeño **el cual compara las diferencias entre los resultados de los participantes y el valor asignado en términos de la dispersión aceptable de los resultados o la desviación estándar establecida**, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{X - X_a}{\sigma_{pt}}$$

Donde:

$X_a$  = resultado de los participantes

$X$  = valor asignado

$\sigma_{pt}$  = Desviación estándar establecida para el ensayo de aptitud.

**Se pueden presentar diferencias al comparar cálculos de z-score realizados por los participantes con los obtenidos con la planilla de cálculo Excel debido a efectos de redondeo.** Los informes de INTECMAR detallan los resultados z-score con 2 decimales.

Se asumirá por tanto una distribución normal, para cualquier grupo de datos con distribución normal los Z-score deberán estar entre el rango de  $\pm 2$  a  $\pm 3$ .

Los criterios de aceptabilidad, están definidos por el valor obtenido por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera, en cuanto a su



interpretación:

$|Z| < 2$  satisfactorio  
 $2 < |Z| < 3$  cuestionable  
 $|Z| > 3$  insatisfactorio

La representación gráfica de los Z-score corresponde a la puntuación Z calculada con la variabilidad aceptable según la desviación típica robusta.

Los valores asignados se determinan mediante valores consensuados entre los laboratorios participantes. Todos deben tener trazabilidad e incertidumbre de medida. Los participantes no conocen los valores asignados durante el desarrollo del ejercicio.

Los valores asignados para los ensayos de aptitud organizados no podrán ser conocidos por los participantes, sino hasta la generación del informe final. Por lo cual, la información que maneja el personal que coordina los ensayos de aptitud y los colaboradores que participen en el proceso de asignación del valor, evaluación estadística o generación del informe, no podrá ser divulgada a terceros o a los participantes.

### 5.1. Tratamiento de los datos inconsistentes o aberrantes

Los datos aportados por los laboratorios participantes, a menudo y según corroboran las pruebas experimentales, aparecen distribuidos según modelos similares a distribuciones normales o gaussianas, a las que, con frecuencia, se añaden observaciones de carácter “anómalo” respecto del conjunto.

El tratamiento previo de estos datos supone minimizar o eliminar el peso estadístico de estas observaciones anómalas, con un objetivo: establecer parámetros adecuados para evaluar los resultados de los laboratorios participantes.

En primer lugar, se han de descartar aquellos valores considerados aberrantes utilizando las indicaciones del Protocolo Armonizado de la IUPAC, según el cual se consideran aberrantes los resultados que se diferencian en más de un  $\pm 50\%$  de la mediana de todos los resultados informados por los participantes.

Se procede, si es el caso, de la siguiente manera:

*1º Test de Cochran* (en el caso de realizar 2 o más medidas por parámetro)

*2º Test de Grubbs*

*3º Test estadísticos robustos basados en la mediana*



### 5.1.a. Test de Grubbs.

El tratamiento estadístico y análisis de los datos inconsistentes se realiza según el método test de Grubbs sólo cuando hay un mínimo de 7 resultados en el ejercicio, con el fin de establecer los valores anómalos.

El Test de Grubbs simple y doble se utiliza para la eliminación de resultados con un sesgo significativo.

Se realiza la prueba de Grubbs simple para determinar si el resultado más alejado por presentar un sesgo significativo es incompatible con el resto.

Si el valor más alejado es el mayor del conjunto de resultados, el estadístico de Grubbs se calcula mediante la siguiente fórmula y se compara con el valor crítico de tablas:

$$G_h = \left( x_h - \bar{x} \right) / s$$

En el caso de que se trate del valor más pequeño, se calcula el estadístico:

$$G_l = \left( \bar{x} - x_l \right) / s$$

Y se procede a comparar dicho valor con el valor crítico de tablas que corresponda, en nuestro caso, para un 95 % de nivel de significación.

Se debe verificar previamente la hipótesis de normalidad en la distribución de datos.

En cualquier caso, siempre debe prevalecer el juicio crítico del organizador de la intercomparación para decidir qué valores son realmente discrepantes.

### 5.1.b. Test estadísticos robustos basados en la mediana.

Si se presenta una cantidad considerable de valores anómalos (del orden del 10% de los valores de la serie), la prueba de detección de datos discrepantes puede arrojar conclusiones estadísticamente erróneas.

En este caso, existen criterios más útiles que se fundamentan en **estadísticas robustas basadas en propiedades de la mediana**, que no se ven tan afectados por el tipo de población existente.

La Norma ISO 13528 y el Protocolo de la IUPAC establecen, en lo que se refiere al tratamiento de los datos aportados por los participantes lo siguiente:

- ✓ *Las sistemáticas posibles de asignación de valores al valor central incluyendo la utilización de estadística robusta, y al valor de variabilidad, fundamentándose generalmente en la utilización de una  $\sigma$  objetivo.*



- ✓ *La conveniencia de la comparación de la  $\sigma$  realmente obtenida con respecto a la  $\sigma$  objetivo considerando que no debe superar ésta en un factor crítico de 1,2.*
- ✓ *Una característica fundamental de la norma es que utiliza todos los valores obtenidos por los participantes, sin descartar ninguno pero modificando aquellos que considera atípicos.*

La sistemática se desarrolla en los siguientes pasos:

- *Se listan todos los datos válidos.*
- *Ordenar los datos de menor a mayor.*
- *Calcular la mediana de los datos.*
- *Determinar la Desviación Absoluta de la mediana (MAD): Es la mediana del valor absoluto de todas las desviaciones de cada resultado de ensayo respecto a la mediana. Es decir:*

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

donde:

$x_i$  es el resultado de ensayo de cada participante

Y se procede a comparar si existen valores anómalos/discrepantes mediante el criterio siguiente:

### **Mediana $\pm$ 1,5 SMAD**

Para que la MAD resulte equivalente a la desviación estándar de una distribución normal, se multiplica por 1,483. Al valor resultante se le denomina SMAD.

Una vez determinados los datos anómalos, se procede a realizar el análisis estadístico del índice de desempeño z-score, **sin que sean excluidos los valores anómalos detectados.**

## 5.2. Normalidad estadística de los datos

Una vez recibidos todos los resultados, se evalúa la unimodalidad de los resultados mediante el test de Kernel y otros test estadísticos adecuados, explicándose en el informe final el procedimiento a seguir en el caso de que se aprecie más de una distribución o moda estadística.

En general las distribuciones normales de datos ofrecen valores de mediana y moda iguales o muy próximos. A medida que la distribución se aleja de la normalidad estadística estos valores difieren significativamente.

### 5.2.a. Test de Kernel

Para verificar la posible multimodalidad del ensayo, se calcula una estimación de kernel utilizando como valor  $h = 0,75 \sigma_{PT}$  (75% de la desviación estándar robusta). En caso de aparecer una distribución multimodal se valorarán las posibles causas de

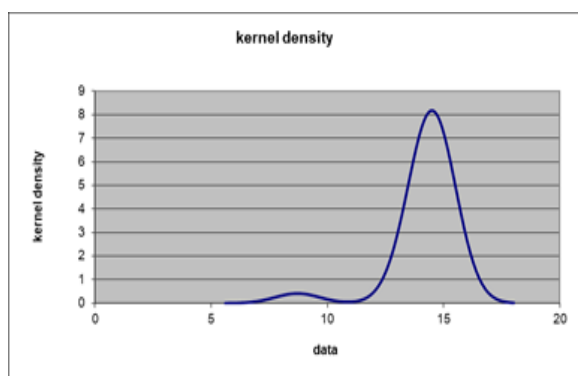


la misma, y de no poderse obtener una explicación razonable solo se indicarán valores asignados y desviación típica a título informativo.

Según la recomendación del Protocolo de la IUPAC, *no se determina un valor de consenso y no se informa ningún índice de desempeño de laboratorio individual para la ronda*. Sin embargo, aún puede ser útil proporcionar a las participantes estadísticas resumidas sobre el conjunto de datos.

En el test de densidad de Kernel, cada dato es reemplazado por una distribución normal con centro en dicho punto y la desviación estándar de  $h$ . Las distribuciones normales son sumadas para obtener una distribución final conocida como la Densidad de Kernel.

La representación gráfica permite visualizar numéricamente el valor de consenso más representativo en el centro de esta distribución normal. Ejemplos gráficos de Kernel:

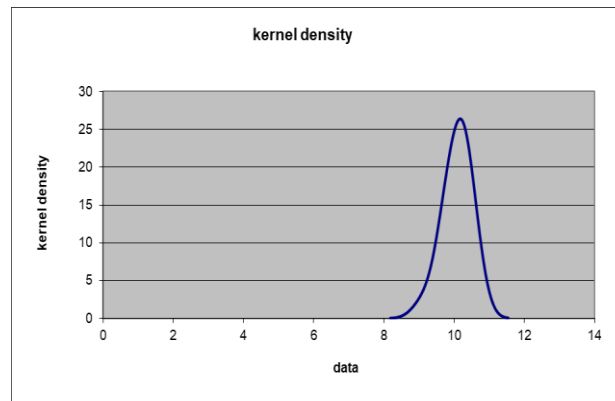


### 5.3. Establecimiento del valor asignado

Para cada una de las determinaciones analíticas realizadas en el ensayo de aptitud, el correspondiente valor asignado (valor de referencia  $x_{PT}$ ) se establece por consenso, a partir de la media robusta del conjunto de resultados iniciales, de acuerdo con los criterios definidos en la norma ISO 13528:2022.

Se determina la media robusta  $\hat{\mu}_{rob}$  y la desviación estándar  $\hat{\sigma}_{rob}$  de los  $n$  resultados. Si  $\hat{\sigma}_{rob}$  es menor que aproximadamente  $1.2 \sigma_{PT}$ , **entonces se usa  $\hat{\mu}_{rob}$  como el valor asignado  $x_{PT}$**

Previamente se realiza una estimación de densidad de kernel de la distribución de los resultados utilizando un ancho de banda  $h = 0,75 \sigma_{PT}$ . Si esto resulta en una densidad de kernel unimodal y aproximadamente simétrica, y la moda y la mediana son casi coincidentes, **entonces se confirma el uso de  $\hat{\mu}_{rob}$  como el valor asignado  $x_{PT}$** .



Deben cumplirse ambas condiciones en el caso de valor asignado por consenso. Los valores asignados y sus incertidumbres se determinan por consenso de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 13528:2022.

### 5.3.a. Incertidumbre del valor asignado

La incertidumbre del valor asignado, por consenso, se determina mediante estadística robusta, siendo la fórmula de cálculo la siguiente:

$$\mu (x_{PT}) = 1,25 \times s^* / \sqrt{n}$$

donde **n** es el número de participantes en la ronda. (Norma ISO 13528:2015, punto 7.7.3)

Se considera apropiado comparar  $\mu (x_{PT})$  con  $\sigma_{objetivo}$  para verificar que la incertidumbre no tenga un efecto adverso en las puntuaciones *z-score*.

Para lograr la mejor decisión para la evaluación del desempeño de los laboratorios se tiene en cuenta algunas pautas. El elemento clave sería la cuantía de la incertidumbre del valor asignado  $\mu (x_{PT})$  en comparación con el de la desviación estándar para la evaluación de competencia  $\sigma_{PT}$  (objetivo).

El método para la determinación de estos dos parámetros también es crucial. Puede ser conveniente reconsiderar (no aplicar) el uso de cualquier puntuación en el caso de una incertidumbre  $\mu (x_{PT})$  demasiado "grande". **Esto evitaría cualquier falsa impresión de buen desempeño por parte de los laboratorios.**

Según lo anterior, se pueden producir tres situaciones:



1. Si  $\mu (x_{PT}) < 0.3 * \sigma_{Objetivo}$   $\Rightarrow$  la incertidumbre del valor asignado es despreciable y no necesita ser incluida en la interpretación de los resultados del ejercicio de intercomparación
2. Si  $0.3 * \sigma_{Objetivo} < \mu (x_{PT}) < 0.7 * \sigma_{Objetivo}$   $\Rightarrow$  los índices de evaluación deben considerar la influencia de la incertidumbre valor asignado en la calidad ejercicio (*z'-score*)
3. Si  $\mu (x_{PT}) > 0.7 * \sigma_{Objetivo}$   $\Rightarrow$  la calidad del ejercicio de intercomparación es limitada y su evaluación queda a título meramente informativo

En situaciones donde  $\mu (x_{PT}) > 0.3 * \sigma_{Objetivo}$ , la norma ISO 13528 estipula que se debe:

- *buscar un método de determinación del valor asignado  $x_{PT}$  en el que su incertidumbre cumpla con el criterio anterior.*
- *aplicar índices de evaluación que incluyan  $\mu (x_{PT})$  en su expresión*
- *informar a los participantes que  $\mu (x_{PT})$  no es despreciable*
- *investigar si la falta de consenso revela bimodalidad (test de kernel)*
- *considerar que la elevada  $\mu (x_{PT})$  es inherente a la distribución de los resultados de los participantes*

La norma ISO 13528:2022 describe el uso de puntuaciones alternativas a z-score cuando se presentan estos escenarios como el índice *z'-score*.

En este ejercicio no se aplicará el uso de *z'-score*. El valor de  $\sigma_{Objetivo}$  se define en sí mismo por la adecuación al uso previsto. Por lo tanto, el uso de *z'-score* se desvía de esa adecuación al uso previsto predefinida y esconde con eficacia la alta incertidumbre del valor asignado. Por tanto, se prefiere emitir z-scores “*solo a título informativo*”, cuando la incertidumbre es mayor que la ideal o simplemente no publicar las puntuaciones z en absoluto cuando la incertidumbre es inaceptable.

### 5.4 Desviación estándar del ensayo de aptitud

La desviación estándar para la aptitud (informalmente desviación estándar “objetivo”,  $\sigma_{PT}$ ) determina los límites para el rendimiento satisfactorio en un ensayo de aptitud. **Se establece como un valor que refleja la aptitud al fin previsto del análisis en cuestión.**

Las desviaciones estándar del rendimiento adecuadas para el fin previsto pueden obtenerse a partir de:

- *Definición legal*
- *Reglamentos aplicables*



- *Estudios colaborativos / Estudios de rendimiento de métodos*
- *Modelos predictivos, por ejemplo, la ecuación Horwitz o sus modificaciones*
- *Opinión de expertos*

Para cada una de las determinaciones analíticas realizadas en el ensayo de aptitud, la correspondiente desviación estándar  $\hat{\sigma}^{rob}(s^*)$  se ha establecido por consenso, a partir de la desviación estándar robusta del conjunto de resultados iniciales, de acuerdo con los criterios definidos en la norma ISO 13528:2022.

Se determina por tanto la desviación estándar  $\hat{\sigma}^{rob}$  de los n resultados. Si  $\hat{\sigma}^{rob}$  es menor que aproximadamente  $1.2 \sigma_{PT}$ , **entonces se toma  $\hat{\sigma}^{rob}(s^*)$  como el valor de desviación estándar para el ensayo de aptitud.**

La desviación estándar para el ensayo de aptitud se determina de acuerdo con la norma ISO 13528:2022.

### 5.5 Apelaciones y quejas

Los participantes pueden realizar sus consultas, quejas, reclamaciones y sugerencias a través del correo electrónico [interlaboratorio@intecmar.gal](mailto:interlaboratorio@intecmar.gal).

El organizador se comunica directamente con los participantes, cuando corresponda, a través de contacto telefónico o correo electrónico, respecto a cualquier aclaración o modificación relacionada con el ensayo de aptitud en cuanto al diseño, operación o programación. Esta información siempre se mantendrá debidamente documentada.

Cuando un laboratorio desee presentar una queja o apelación, ésta será recibida a través de algunas de las vías de comunicación anteriormente descritas y será atendida por el organizador.



## 6. DEFINICIONES

Para la correcta interpretación del presente documento se detallan las siguientes definiciones:

1. **Ensayo de aptitud:** *Evaluación del desempeño de los participantes con respecto a criterios previamente establecidos a través de comparaciones interlaboratorios (Ref. ISO 17043)*
2. **Ensayo Interlaboratorios:** *Tipo de ensayo de aptitud que se realiza con una distribución simultánea a los participantes, se selecciona un material con un valor asignado o certificado contra el cual es comparado el resultado obtenido por el o los participantes. Sirve para indicar el desempeño individual o grupal de los laboratorios.*
3. **Ítem de ensayo de aptitud:** *Muestra, producto, artefacto, material de referencia, equipo, estándar de medición, conjunto de datos u otra información utilizada para evaluar el desempeño de los participantes en las pruebas de competencia.*
4. **Desviación estándar para la evaluación de aptitud:** Medida de la dispersión utilizada en la evaluación de los resultados de la escala de valores, sobre los ensayos de aptitud basados en la información disponible.
5. **Valor asignado:** Valor que se asigna al material o ítem de ensayo utilizado en la ronda de intercomparación con la finalidad de comparar los resultados de los participantes con un valor cercano al “valor verdadero”.
6. **Método estadístico robusto:** método estadístico insensible a pequeñas desviaciones de las hipótesis iniciales del modelo probabilístico implícito.
7. **Técnicas estadísticas robustas:** Técnicas para minimizar la influencia que pueden tener los resultados extremos sobre los estimadores del promedio y de la desviación estándar.
8. **Mediana:** Valor de la variable de posición central en un conjunto de datos ordenados.
9. **Test de Grubbs:** Contraste de datos anómalos que compara la desviación del valor sospechoso y la media muestral con la desviación estándar de la muestra, este contraste supone una distribución de población normal.
10. **Valor anómalo:** Miembro de un conjunto de datos que es inconsistente con los otros miembros de dicho conjunto.
11. **Z-Score:** Índice de desempeño que estima el error que existe entre el resultado informado y el valor asignado del material de ensayo, y la desviación estándar establecida por el organizador del ensayo de aptitud.



## 7. REFERENCIAS

UNE-EN ISO/IEC 17043:2023. *Evaluación de la conformidad – Requisitos General para los ensayos de aptitud.*

UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.*

ISO 13528:2022 (E). *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*

The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.

UNE-EN ISO 9000:2015. *Sistemas de gestión de calidad- Fundamentos y vocabulario.*

UNE-EN ISO 17000.2004. *Evaluación de la conformidad – Vocabulario y principios generales.*

Guía EURACHEM “*Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes – 3ª edición – 2021 .*

Analytical Methods Committee - Robust Statistic Part I & II. Analyst 114, 1693-1702 (1989).