CONFERENCIA FINAL BlueWWater
6 nov 2026, CETMAR, Vigo

Ejercicio interlaboratorio para la validación de metodología analítica para la determinación de compuestos indicadores en aguas residuales

Julio C. Cobas Sáenz

intecmar
Axencia Pública Autonómica para o Control do Medio Mariño de Galicia

Interreg
España – Portugal

Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia

blue wwater

¿Miden igual todos los laboratorios? Un ejercicio intercomparativo sobre contaminantes emergentes en aguas residuales





Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

¿Qué es un ejercicio interlaboratorio?

Organización, realización y evaluación de mediciones sobre el mismo material homogéneo por varios laboratorios, con criterios establecidos de antemano.

> Ensayos de aptitud: evalúan el desempeño global del laboratorio

> Ensayos colaborativos: validan un método de análisis específico

> Ensayos de certificación: asignan valores a materiales de referencia

Muestras Homogéneas

Muestras homogéneas y estables, iguales para todos.

Análisis

Cada laboratorio analiza con su método rutinario validado.

Análisis estadístico

Valor asignado: se obtiene del consenso

Evaluación con z-score: satisfactorio, cuestionable, insatisfactorio

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

¿Por qué son importantes?

Acreditación y Competencia

Demuestra externamente la fiabilidad del laboratorio y cumple con el requisito clave para la acreditación según la norma **ISO/IEC 17025**.

Detección de Errores Ocultos

Identifica sesgos analíticos, deriva de instrumental o fallos de calibración que no se detectan en los controles internos habituales.

Comparabilidad de Resultados

Garantiza que los datos analíticos sean armónicos e intercambiables entre diferentes centros y métodos de ensayo.

Confianza y Cumplimiento

Aporta respaldo legal y rigurosidad técnica ante exigencias medioambientales exigidas por la normativa

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Directiva (UE) 2024/3019 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas

Parte C

Métodos de control y evaluación de resultados

1. Los Estados miembros velarán por que se aplique un método de control que cumpla los requisitos establecidos en los puntos 2 a 5. Cuando proceda, todos los métodos de análisis cumplirán los mismos criterios de funcionamiento mínimos que los definidos en la Directiva 2009/90/CE y otras normas pertinentes.

Directiva 2009/90/CE especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas

Art. 1 & 2 Objeto, alcance y definiciones clave de límites de análisis.

Art. 3 & 4 Validación de métodos y criterios mínimos de funcionamiento.

Art. 5 Reglas de cálculo para datos inferiores al límite de cuantificación.

Art. 6

Garantía de calidad y ensayos de aptitud interlaboratorio.

Directiva 2009/90/CE especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas

Artículo 6

Garantía y control de calidad

1. Los Estados miembros garantizarán que los laboratorios o las partes contratadas por laboratorios aplican prácticas de gestión de la calidad conformes con la norma EN ISO/IEC-17025 u otras normas equivalentes aceptadas internacionalmente.

2. Los Estados miembros garantizarán que los laboratorios o las partes contratadas por laboratorios demuestran sus capacidades de análisis de los mensurandos fisicoquímicos o químicos correspondientes mediante lo siguiente:

a) participación en programas de ensayos de aptitud que comprendan los métodos de análisis contemplados en el artículo 3 de la presente Directiva de los mensurandos a niveles de concentración que sean representativos de los programas de seguimiento químico efectuados en virtud de la Directiva 2000/60/CE, y

b) análisis de los materiales de referencia disponibles que sean representativos de las muestras recogidas con los niveles adecuados de concentración en relación con las normas de calidad medioambiental pertinentes contempladas en el artículo 4, apartado 1.

Los resultados de la participación en esos programas se evaluará según los sistemas de puntuación fijados en la guía ISO/IEC 43-1, en la norma ISO-13528 o en cualquier otra norma equivalente aceptada internacionalmente.

Ejercicio BlueWWater

12 Laboratorios

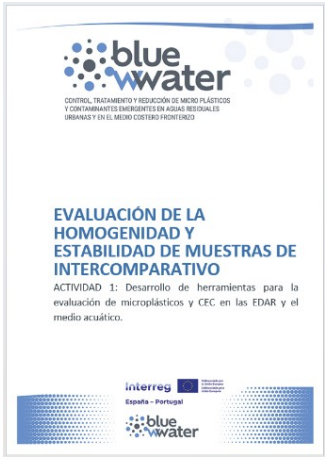
3 Muestras: agua residual influente, agua residual efluente y agua superficial

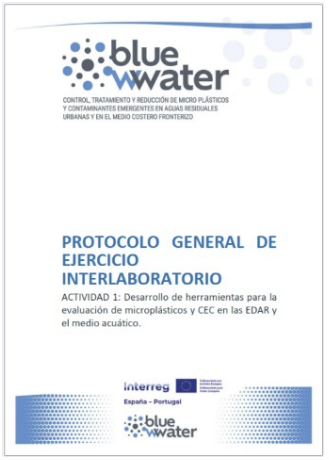
12 Compuestos indicadores DARU

Categoría 1: Sustancias que pueden tratarse con mucha facilidad	Categoría 2: Sustancias que pueden eliminarse con facilidad
Amisulpride	Benzotriazole
Carbamazepine	Candesartan
Citalopram	Irbesartan
Clarithromycin	Mezcla de 4-Methylbenzotriazole y 5-Methylbenzotriazole: 4(5)Me-BT
Diclofenac	
Hydrochlorothiazide	
Metoprolol	
Venlafaxine	

> Protocolo de evaluación de la homogeneidad y estabilidad de las muestras

> Protocolo general del ejercicio





Interreg
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
España – Portugal
blue water

Preparación de las muestras: recogida

Influente: antes del tratamiento primario



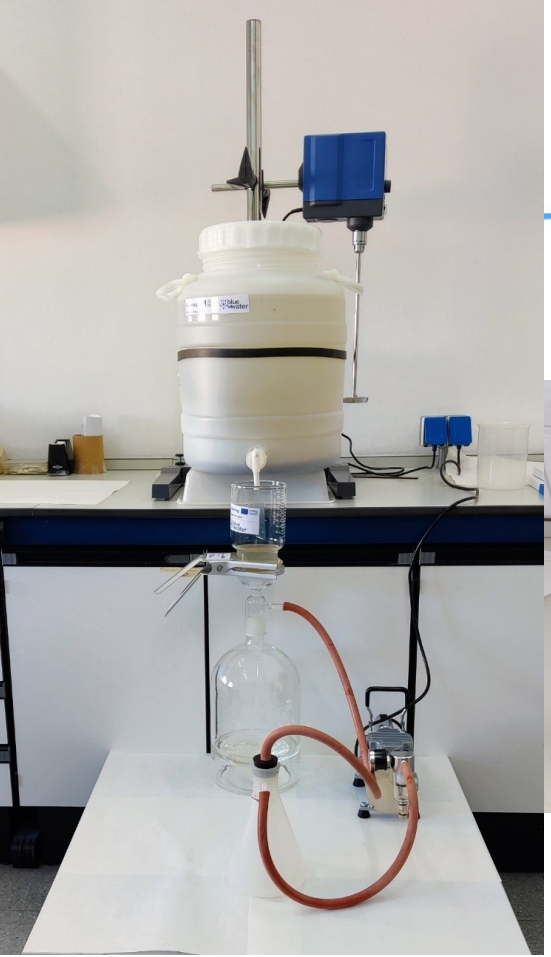
Efluente: después del tratamiento ultravioleta



Muestra de agua superficial: agua de río



Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water



Preparación de las muestras: homogeneización, envasado y conservación

> Filtración: fibra de vidrio 2 µm
> Agitación: 40 min, 1600 rpm
> Botellas HDPE: 800 ml aprox.

Adición de compuestos a agua de río





Conservación a -20 °C hasta su envío refrigerado

Preparación de las muestras



x 3 Muestras

30

10

x 2 Homogeneidad

20

8

3

x 2 Estabilidad

5

Reserva

12

Participantes

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Evaluación de la homogeneidad y estabilidad: criterios

ISO 13528:2022

σ_{PT} *(desv. std. objetivo)*

"fitness-for-purpose" { 15% / 25% }

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

Homogeneidad

$$s_{muestra} \leq 0{,}3 * \sigma_{PT}$$ *(desv. std. objetivo)*

Estabilidad

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

Criterios ampliados IUPAC/ISO

Margen adicional debido a:

> Variabilidad del muestreo (número discreto de botellas analizadas)

> Variabilidad analítica (repetibilidad del laboratorio)

$$s_{sam}^2 \leq F_1(0{,}3\,\sigma_{PT})^2 + F_2 s_{an}^2$$

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0{,}3\,\sigma_{PT} + 2\sqrt{u^2(\bar{y}_1) + u^2(\bar{y}_2)}$$

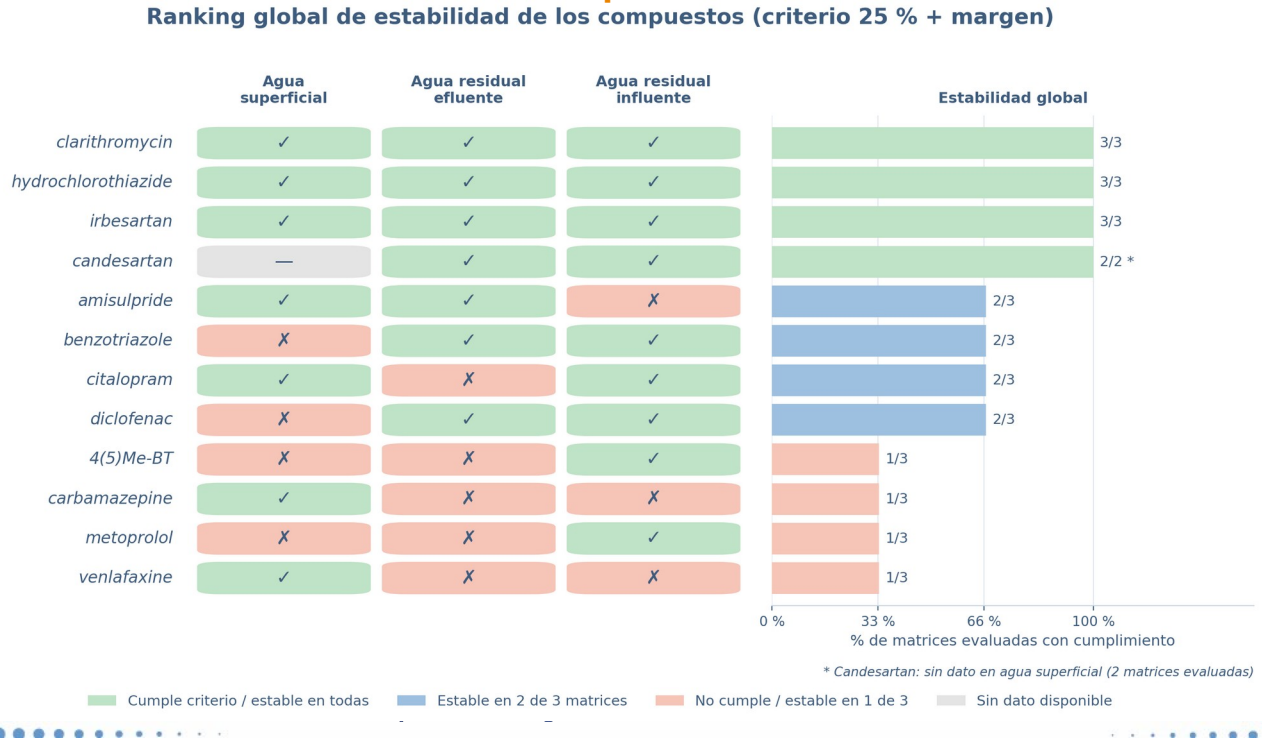
Evaluación de la homogeneidad y estabilidad: resultados

Muestras homogéneas para todos los compuestos

AGUA SUPERFICIAL	15%	15% con margen adicional	25%	25% con margen adicional
4-methylbenzotriazole	ok	ok	ok	ok
amisulpride	ok	ok	ok	ok
benzotriazole	ok	ok	ok	ok
carbamazepine	ok	ok	ok	ok
citalopram	ok	ok	ok	ok
clarithromycin	ok	ok	ok	ok
diclofenac	no ok	ok	ok	ok
hydrochlorothiazide	ok	ok	ok	ok
irbesartan	ok	ok	ok	ok
metoprolol	no ok	ok	ok	ok
venlafaxine	ok	ok	ok	ok

AGUA RESIDUAL INFLUENTE	15%	15% con margen adicional	25%	25% con margen adicional
4-methylbenzotriazole	ok	ok	ok	ok
amisulpride	ok	ok	ok	ok
benzotriazole	ok	ok	ok	ok
candesartan	ok	ok	ok	ok
carbamazepine	ok	ok	ok	ok
citalopram	ok	ok	ok	ok
clarithromycin	ok	ok	ok	ok
diclofenac	ok	ok	ok	ok
hydrochlorothiazide	ok	ok	ok	ok
irbesartan	ok	ok	ok	ok
metoprolol	ok	ok	ok	ok
venlafaxine	ok	ok	ok	ok

Estabilidad variable dependiendo de la matriz y del compuesto



Participación global de los laboratorios

Laboratorio	N.° resultados	Compuestos	Matrices
Lab.01	3	1	3
Lab.02	35	12	3
Lab.03	36	12	3
Lab.04	30	11	3
Lab.05	36	12	3
Lab.06	36	12	3
Lab.07	15	7	3
Lab.08	30	11	3
Lab.09	33	11	3
Lab.10	36	12	3
Lab.11	28	10	3
Lab.12	36	12	3

Laboratorio	N.° resultados	Compuestos	Matrices
Lab.03	36	12	3
Lab.05	36	12	3
Lab.06	36	12	3
Lab.10	36	12	3
Lab.12	36	12	3
Lab.02	35	12	3
Lab.09	33	11	3
Lab.04	30	11	3
Lab.08	30	11	3
Lab.11	28	10	3
Lab.07	15	7	3
Lab.01	3	1	3

Evaluación del desempeño: z-scores

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

✔ Satisfactorio	⚠ Cuestionable	✘ No satisfactorio
$\|z\| \leq 2$	$2 < \|z\| < 3$	$\|z\| \geq 3$

Escrutinio de valores discrepantes (outliers)

> Test de Cochran

> Test de Grubbs



Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

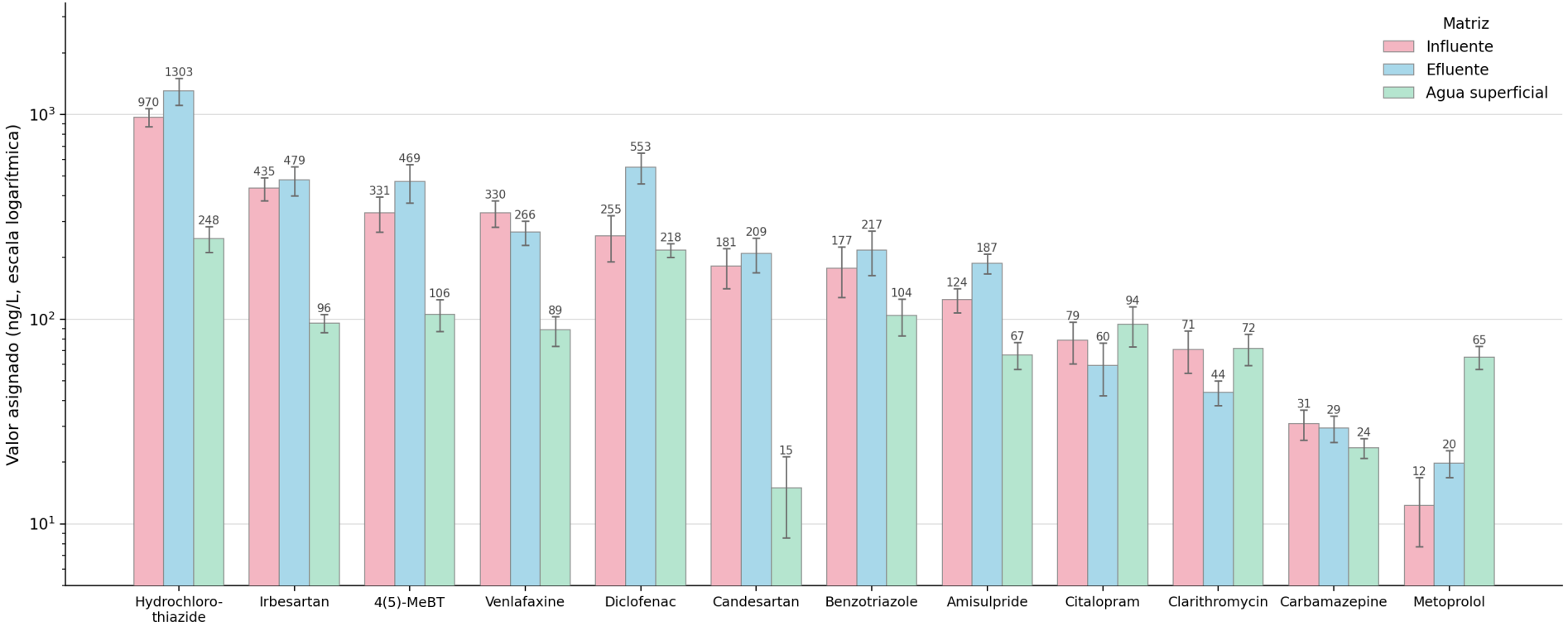
Valores asignados

TABLA 6. Resumen de resultados en matriz agua residual efluente

Analito	VA(x_{pt})	Unidades	SR_{PT}	$\sigma_{objetivo}$	CV-RSD %	n	Mediana	MAD	u_{VA}(xpt)
Amisulpride	187,25	ng/l	52,38	46,81	27,97	10	185,64	28,65	20,70
Benzotriazole	216,77	ng/l	134,42	54,19	62,01	10	202,69	81,62	53,13
Candesartan	209,02	ng/l	90,41	52,25	43,26	8	231,09	55,70	39,96
Carbamazepine	29,30	ng/l	11,52	7,32	39,33	11	26,05	7,95	4,34
Citalopram	59,51	ng/l	43,27	14,88	72,71	10	57,75	37,82	17,10
Clarithromycin	43,84	ng/l	15,31	10,96	34,92	10	38,05	9,54	6,05
Diclofenac	553,21	ng/l	258,74	138,30	46,77	12	584,65	149,47	93,36
Hydrochlorothiazide	1302,96	ng/l	437,61	325,74	33,59	8	1191,23	286,29	193,40
Irbesartan	478,76	ng/l	206,85	119,69	43,21	11	482,96	125,01	77,96
Metoprolol	19,78	ng/l	6,74	4,94	34,06	7	17,71	4,06	2,98
Venlafaxine	265,73	ng/l	96,72	66,43	36,40	11	255,90	54,64	36,45
4(5)-MeBT	469,43	ng/l	254,81	117,36	54,28	10	461,55	152,53	100,72

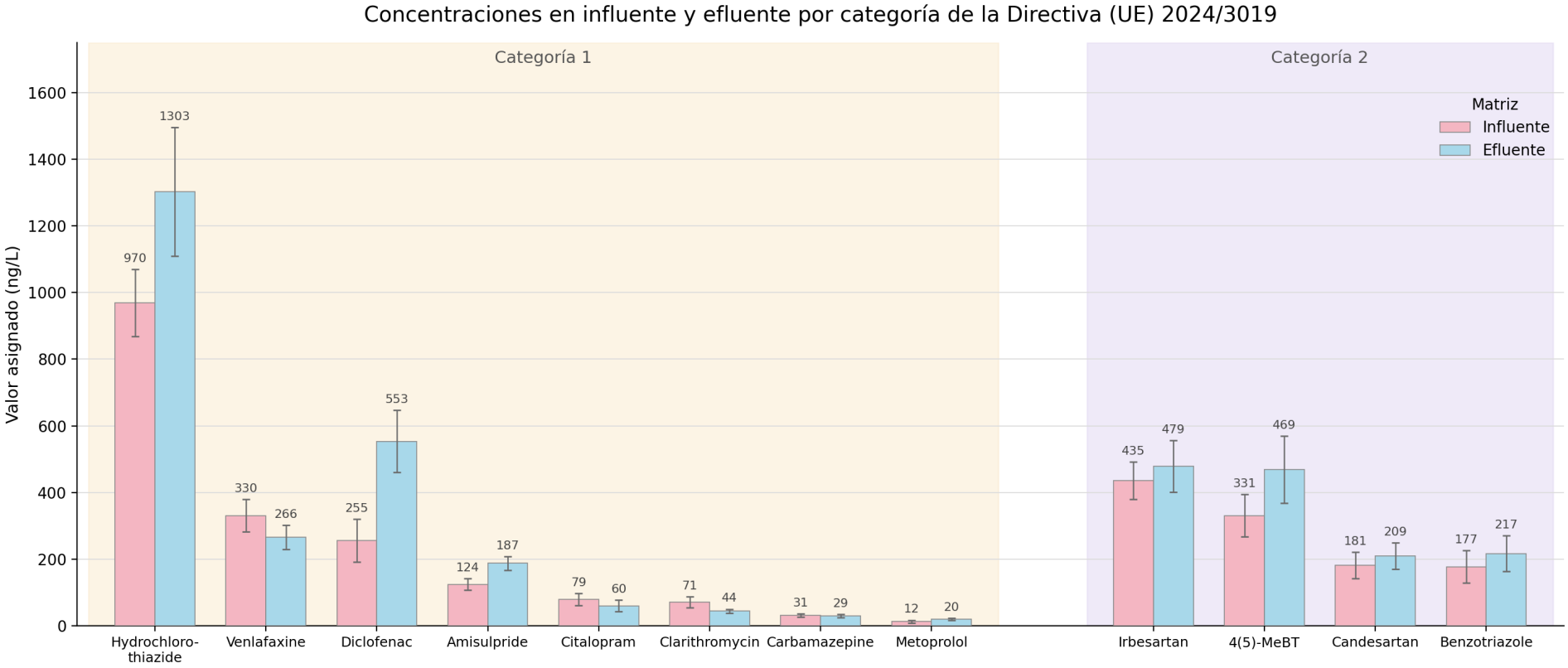
Valores asignados

Concentraciones de los compuestos en cada matriz del intercomparativo



Barras de error: incertidumbre típica del valor asignado (u). Compuestos ordenados por concentración en influente.

Valores asignados



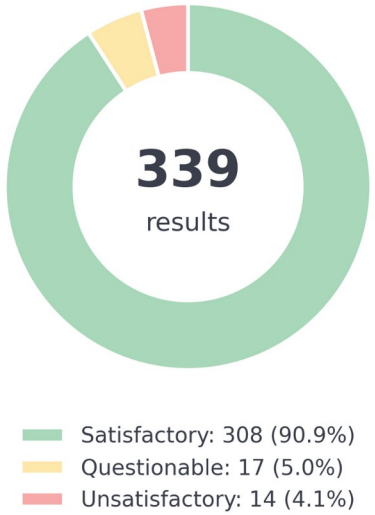
Barras de error: incertidumbre típica del valor asignado (u). Dentro de cada categoría, compuestos ordenados por concentración en influente.

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

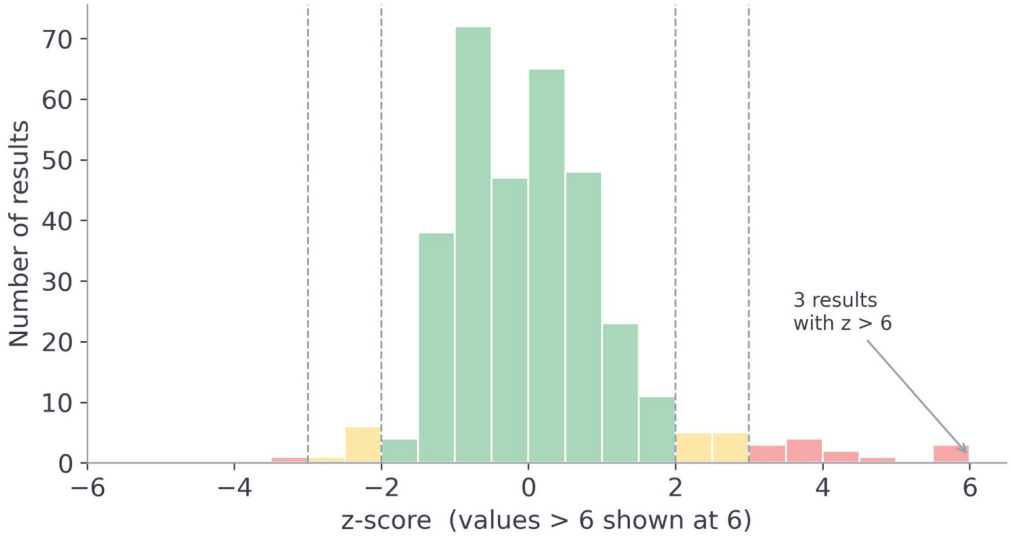
Resultados del ejercicio: global

Global results of the interlaboratory exercise

Overall classification



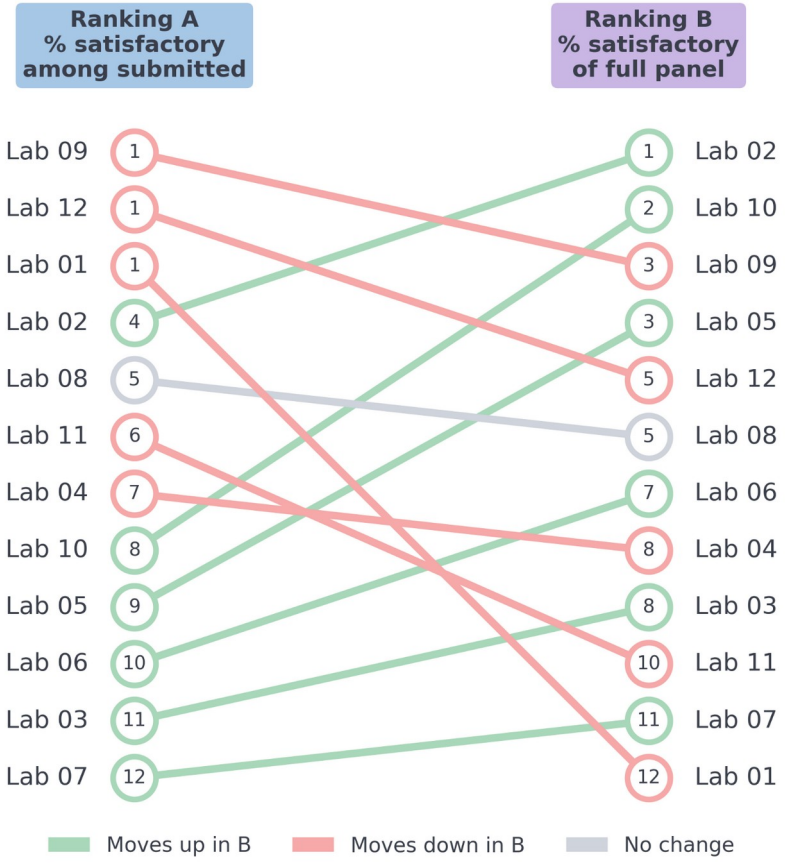
Distribution of z-scores



ISO 13528 classification.
Candesartan in receiving water (spiked below LOQ) excluded from scoring, except Lab 10.

Resultados del ejercicio: clasificación

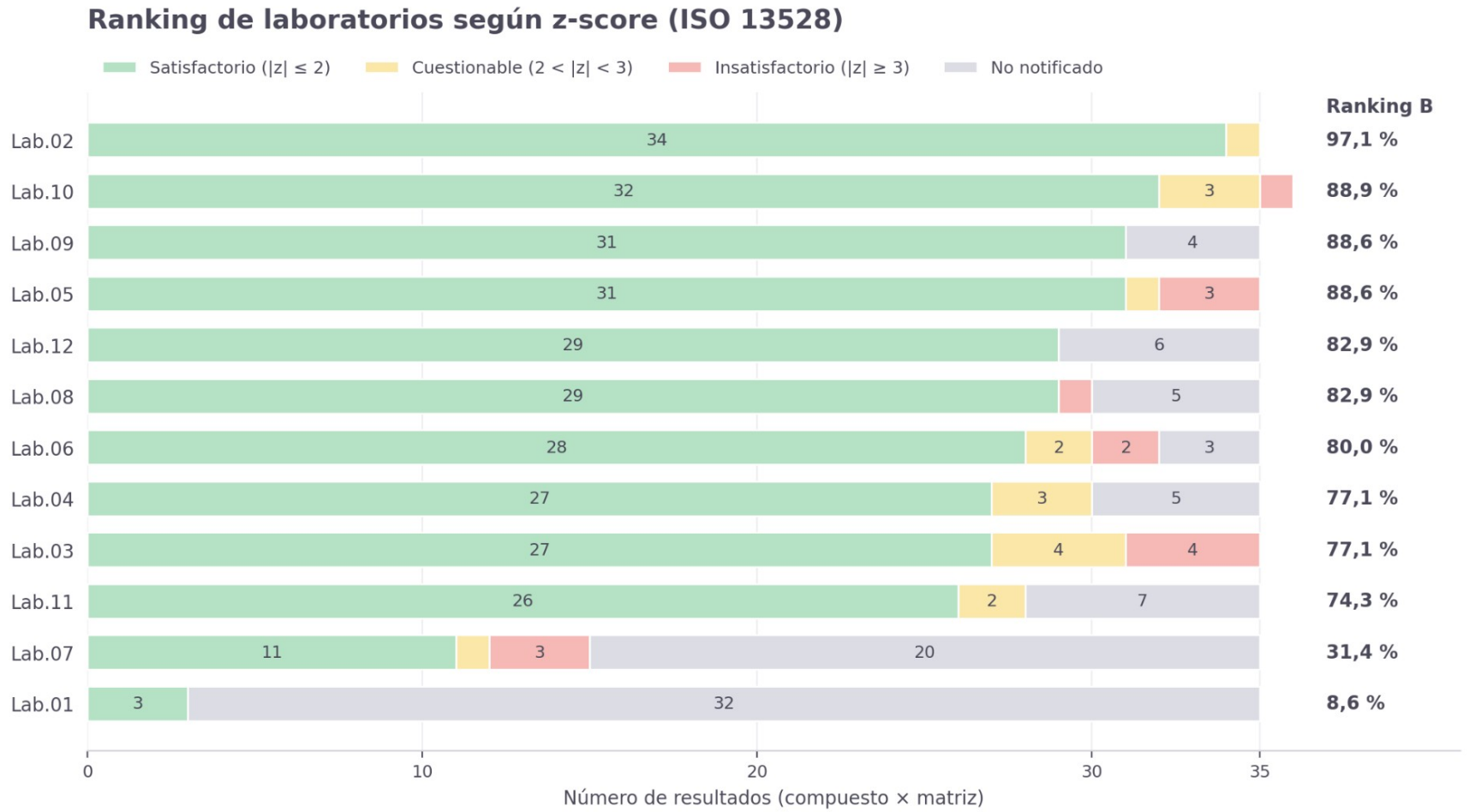
Clasificación de los participantes según el número de resultados satisfactorios enviados



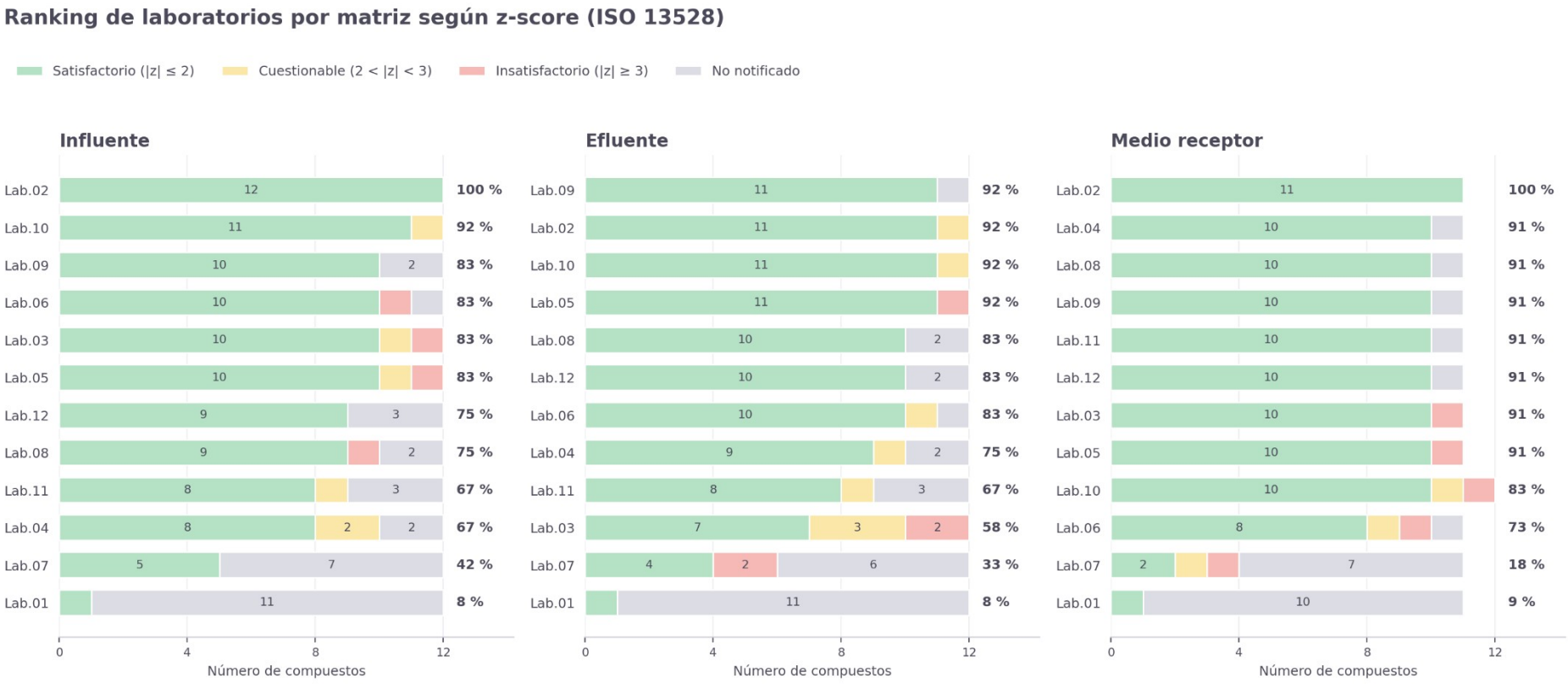
Clasificación de los participantes según el número de resultados satisfactorios posibles

Numbers in circles are ranks; tied labs share the same rank (vertical order within ties is arbitrary).
Candesartan in receiving water (spiked below LOQ) excluded from scoring, except Lab 10.

Resultados del ejercicio: clasificación



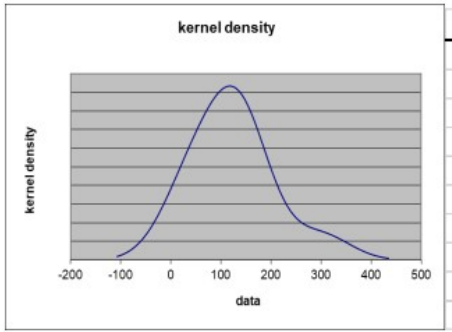
Resultados del ejercicio: clasificación por matriz



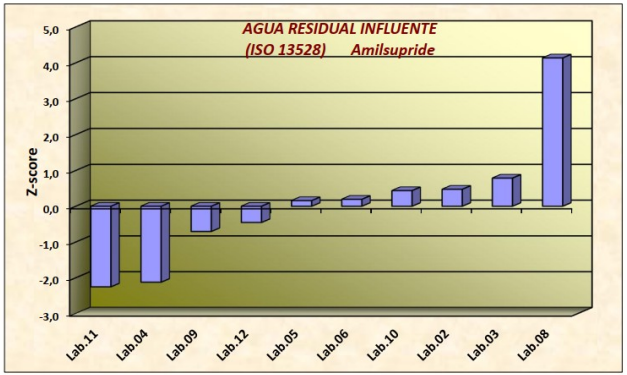
Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Resultados del ejercicio: z-scores por muestra y compuesto

Anexos del informe final



Lab.	Z norm.	Z ($\sigma_{objetivo}$) (25%VA)
Lab.11	-2,25	-3,08
Lab.04	-2,12	-2,90
Lab.09	-0,71	-0,96
Lab.12	-0,45	-0,62
Lab.05	0,16	0,22
Lab.06	0,19	0,27
Lab.10	0,44	0,60
Lab.02	0,47	0,65
Lab.03	0,79	1,08
Lab.08	4,14	5,65





https://bluewwater.eu/interlab/

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue wwater

Informes de resultados individuales para cada participante

Resultados confidenciales

Informe de evaluación individual mediante z-score. Interlaboratorio bluewwater

Institución participante: [redacted]
Persona de contacto: [redacted]

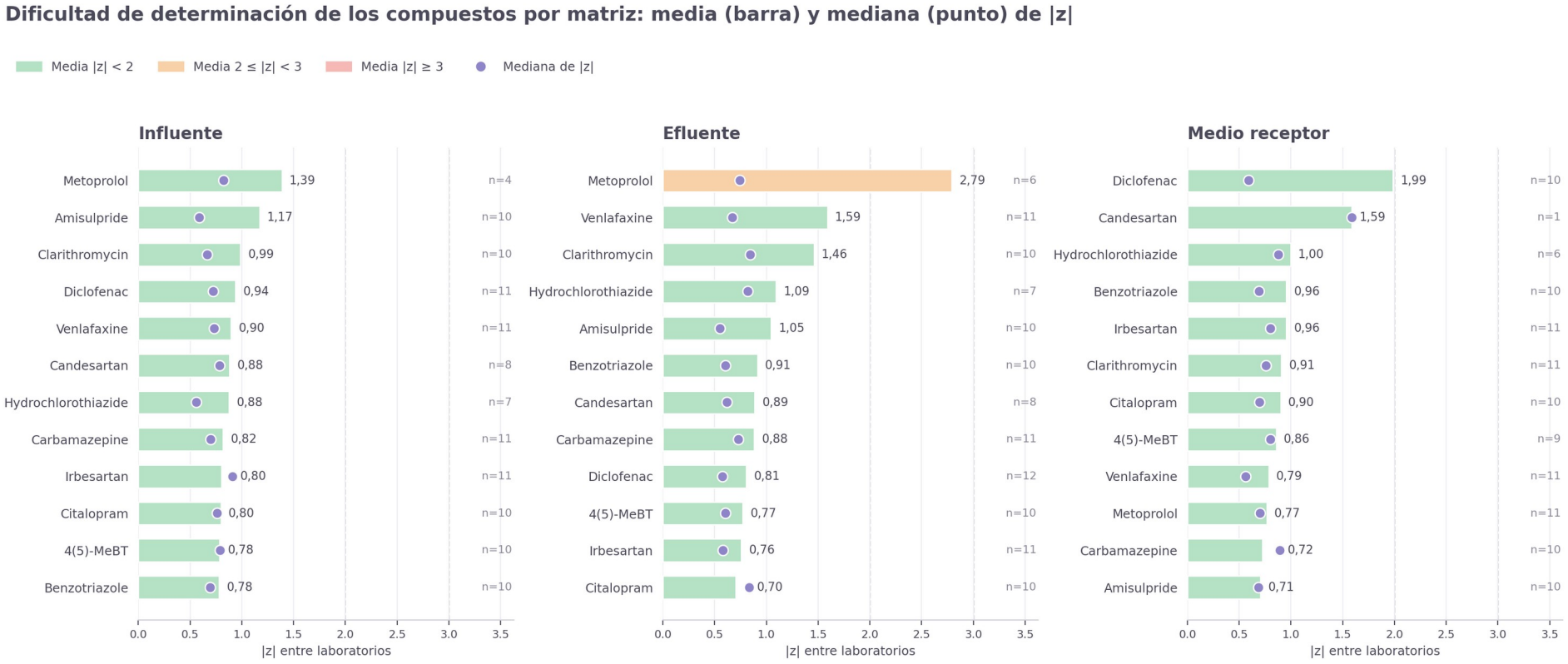
Ciudad: [redacted]

Fecha de envío de resultados: 31/10/2025
Código del laboratorio en el ejercicio: Lab. 09
Fecha de emisión del informe: 17/06/2026 **(rev.1)**

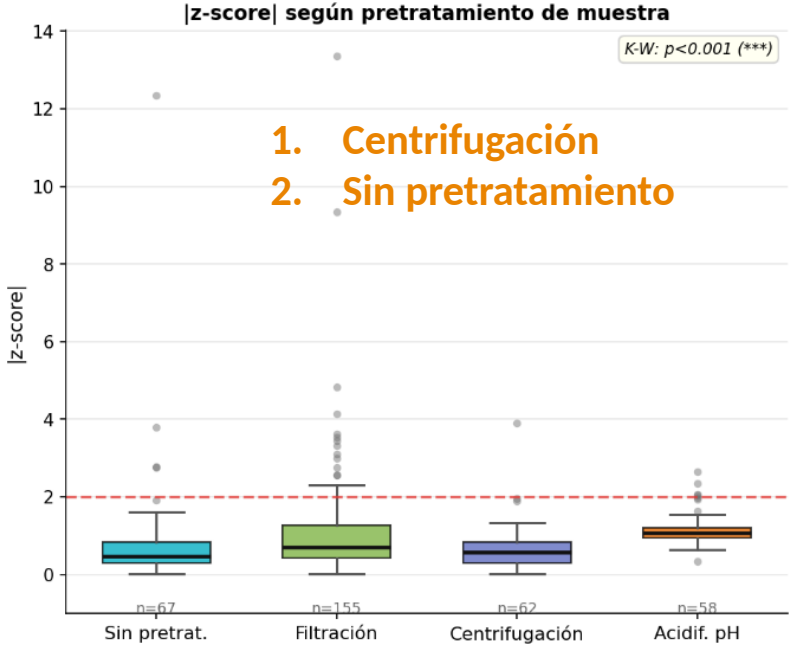
Muestra: Agua de medio receptor

Cod.	Matriz	Compuesto	Valor enviado	Unidades	Valor asignado (X_{PT})	Desv. estándar para la evaluación (σ_{PT})	N	Incertidumbre valor asignado $u(X_{PT})$	z-score	Eval.
Lab.09	Medio receptor	Amilsupride	61,12	ng/l	66,99	25,22	10	9,97	**-0,23**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Benzotriazole	61,39	ng/l	104,11	53,77	10	21,26	**-0,79**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Candesartan	< 5	ng/l	14,94	12,54	6	6,40	-	-
Lab.09	Medio receptor	Carbamazepine	16,98	ng/l	23,55	6,69	10	2,65	**-0,98**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Citalopram	57,38	ng/l	94,19	53,31	10	21,07	**-0,69**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Clarithromycin	48,40	ng/l	72,10	33,44	11	12,61	**-0,71**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Diclofenac	239,77	ng/l	217,76	42,48	10	16,79	**0,52**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Hydrochlorothiazide	173,09	ng/l	247,98	81,15	8	35,86	**-0,92**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Irbesartan	73,17	ng/l	95,81	25,77	11	9,71	**-0,88**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Metoprolol	60,91	ng/l	65,25	21,94	11	8,27	**-0,20**	**S**
Lab.09	Medio receptor	Venlafaxine	66,77	ng/l	88,52	39,00	11	14,70	**-0,56**	**S**

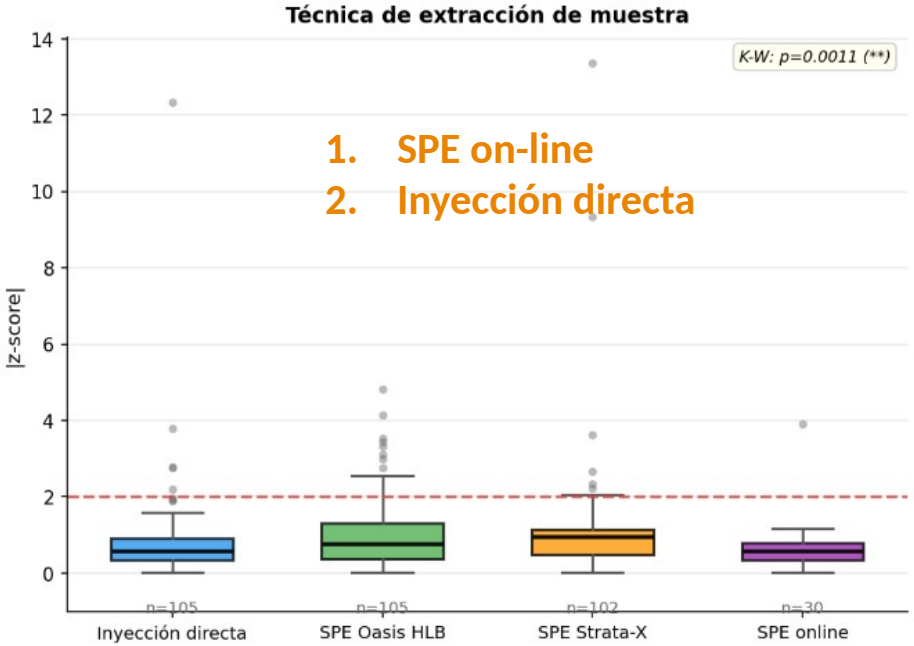
Resultados del ejercicio: compuestos y matrices



Resultados del ejercicio: métodos analíticos



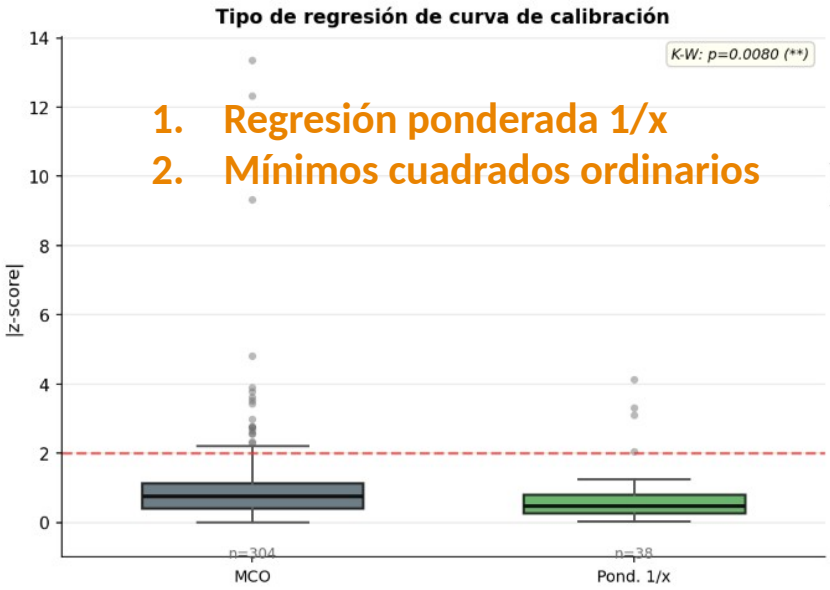
1. Centrifugación
2. Sin pretratamiento



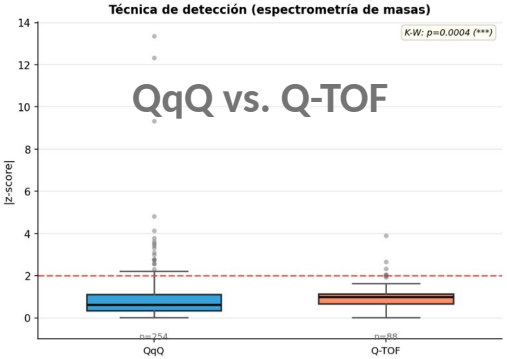
1. SPE on-line
2. Inyección directa

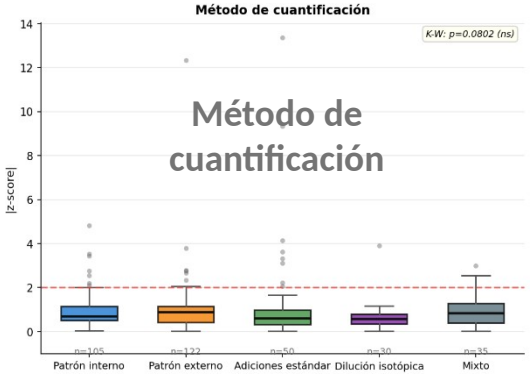
Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Resultados del ejercicio: métodos analíticos



1. Regresión ponderada 1/x
2. Mínimos cuadrados ordinarios





La combinación teórica más robusta es centrifugación + inyección directa o SPE online + regresión ponderada 1/x.

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Conclusiones

> Buena participación y alta comparabilidad

Por laboratorios:

3 laboratorios, Lab.03, Lab.05 y Lab.10 completaron el **100 % de la batería de ensayos**
7 laboratorios (Lab.02, 04, 06, 08, 09, 11 y 12) estuvieron entre el **78 % y el 97 %**
2 laboratorios, Lab.07 (42 %) y Lab.01 (8 %, solo diclofenaco), tuvieron **cobertura parcial**

Por matriz: participación homogénea: efluente **81 %**, influente **78 %**, medio receptor **78 %**

Cobertura por compuesto:

⛔ hydrochlorothiazide (56 %) y metoprolol (58 %)

➕ diclofenac, irbesartan y venlafaxine (92 %)

Conclusiones

> En general, resultados satisfactorios

Distribución de resultados muy centrada

Ausencia de sesgo global

Z-scores extremos puntuales en determinados laboratorios y matrices

3 laboratorios presentan 100% de satisfactorios (Lab. 01, 09 y 12)

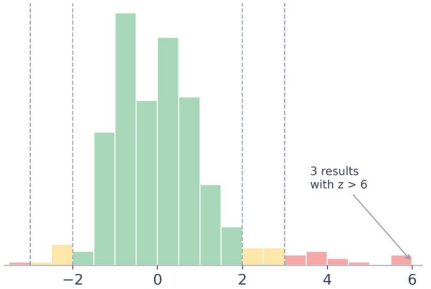
6 laboratorios no tuvieron ningún insatisfactorio

2 laboratorios concentran buena parte de los fallos (Lab. 03 y 07)

2 laboratorios presentan sesgos sistemáticos negativos (Lab. 04 y 11)

2 laboratorios presentan sesgos positivos (Lab.03 y 06)

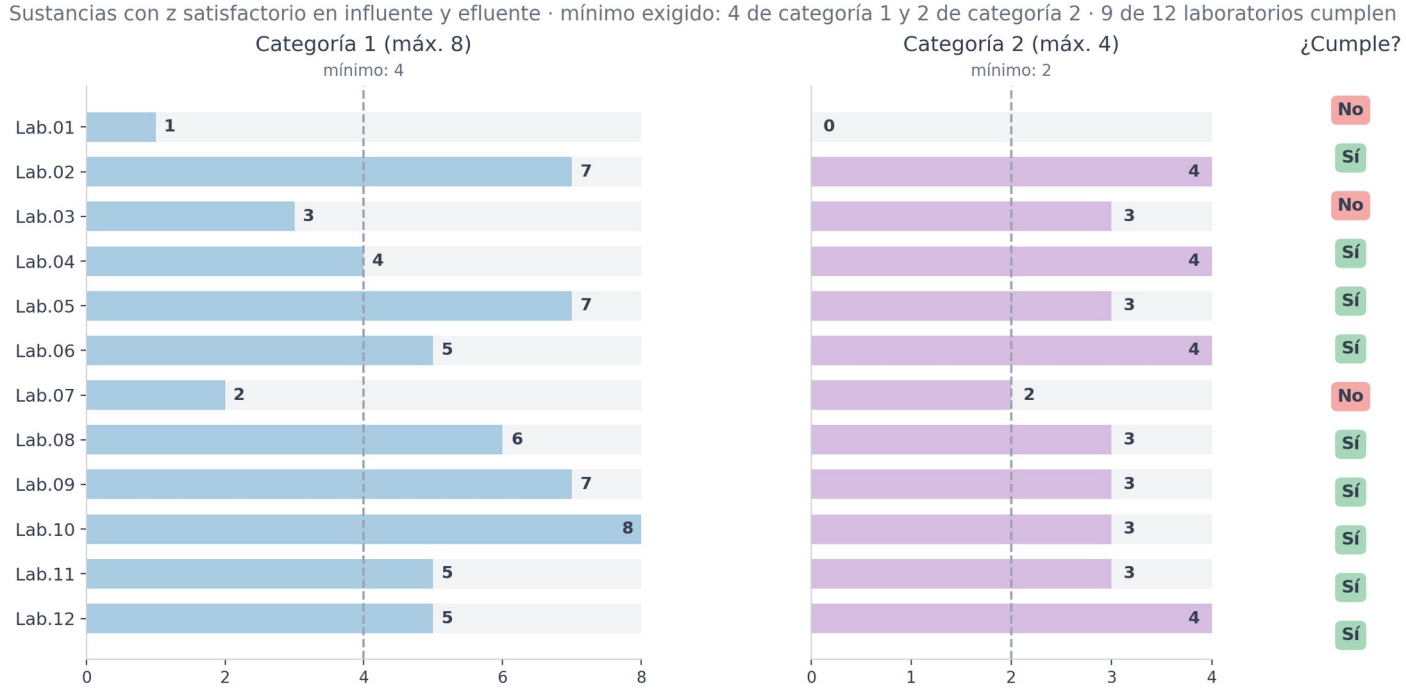




Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

Conclusiones

> Idoneidad frente a la DARU: 9 de 12 laboratorios (75%) pueden cubrir la evaluación de la eliminación prevista en la DARU con una batería mínima



Conclusiones

> Dispersión por compuestos

Mayor dispersión:

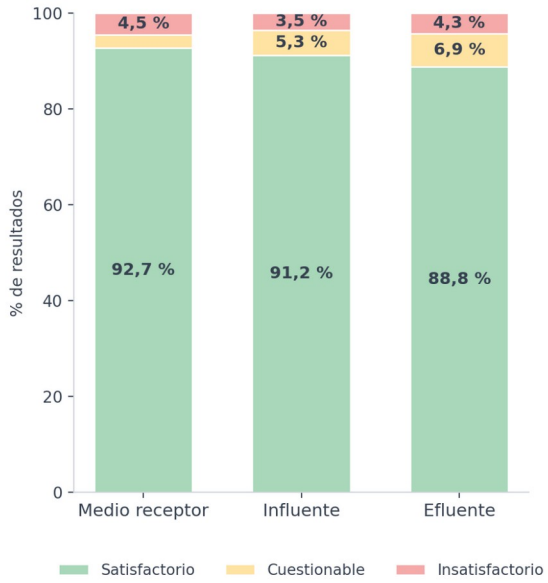
- Citalopram
- Benzotriazole

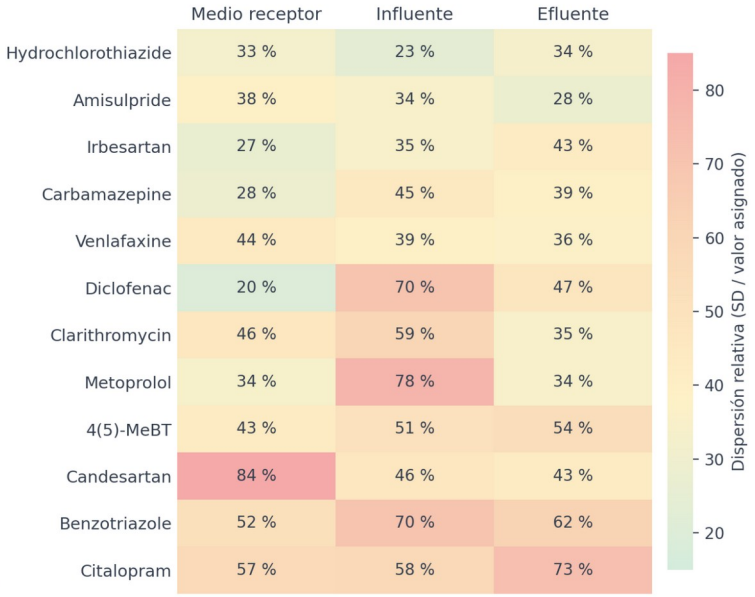
Picos específicos:

- Metroprolol
- Diclofenac

Mayor consenso:

- Hydrochlorothiazide
- Amisulpride





Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water

¿Miden igual todos los laboratorios?

Miden de forma comparable, aunque no idéntica



Retos principales

> Cobertura completa de los 12 compuestos
> Cuantificación fiable a bajas concentraciones
> Menor dispersión entre laboratorios
> Criterios de aptitud por adecuación al uso

Interreg
España – Portugal
Cofinanciado por la Unión Europea
Cofinanciado pela União Europeia
blue water