

1



2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

GUÍA PARA LA SELECCIÓN Y USO DE ENSAYOS DE APTITUD

2020

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

ESTE DOCUMENTO ES PARA CONSULTA PÚBLICA.

LAS OBSERVACIONES PUEDEN SER REGISTRADAS EN:

https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

AGRADECIMIENTOS

Esta guía es el resultado del trabajo conjunto entre el Instituto Nacional de Metrología de Colombia - INM, el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia – ONAC y miembros de la Red Colombiana de Metrología - RCM.

La elaboración de este documento, no hubiera sido posible sin el apoyo de la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial - ONUDI en Colombia, la cual a partir de su Programa de Calidad para la Cadena de Químicos- GQSP Colombia, ha buscado la consolidación y el trabajo articulado entre el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia (ONAC), el Instituto Nacional de Metrología, los laboratorios de ensayo y otros actores indispensables en el suministro de estos para el país.

De igual manera, queremos extender un especial agradecimiento a Helen Jhohana Mier Giraldo y Javier Francisco Fernández Rodríguez de GQSP Colombia - Programa de Calidad para la Cadena Química; Mauricio Rodríguez, Lia Carrillo, Diana M. Jácome M. del Organismo Nacional de Acreditación-ONAC; Andrea del Pilar Mojica, Antonio García, Paula Sánchez y Sandra Mendoza del Instituto Nacional de Metrología. El equipo de trabajo extiende sus sinceros agradecimientos a Colombia Productiva, Ministerio de Comercio, Industria y Turismo así como todas las entidades, instituciones y empresas que participaron y cuyo grano de arena, permite hoy entregar el presente documento especialmente a:

- Laboratorio 1

CONTENIDO

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

	Página.
47	
48	ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS _____ 5
49	INTRODUCCIÓN _____ 6
50	I. GENERALIDADES DE LOS ENSAYOS DE APTITUD _____ 8
51	1. CONCEPTOS ASOCIADOS _____ 9
52	1.1 Comparación Interlaboratorio. _____ 9
53	1.2 Ensayo de aptitud _____ 9
54	1.3 Proveedor de ensayos de aptitud _____ 9
55	1.4 Mensurando _____ 10
56	1.5 Procedimiento de medición de referencia _____ 10
57	1.6 Homogeneidad _____ 10
58	1.7 Comparabilidad metrológica de los resultados de medición _____ 11
59	1.8 Compatibilidad metrológica de resultado de medición _____ 11
60	1.9 Valor asignado _____ 12
61	1.10 Indicador de desempeño _____ 12
62	1.11 Intervalo de medición _____ 13
63	1.12 Valor atípico _____ 13
64	1.13 Incertidumbre de medición _____ 13
65	1.14 Programa de ensayo de aptitud _____ 14
66	2. PROPÓSITO DE LOS ENSAYOS DE APTITUD _____ 14
67	3. TIPOS DE ENSAYOS DE APTITUD _____ 17
68	3.1 De acuerdo a su propósito. _____ 17
69	3.1.1 Cuantitativos _____ 17
70	3.1.2 Cualitativos _____ 17
71	3.1.3 Interpretativos _____ 18
72	3.2 De acuerdo a su ejecución _____ 18
73	3.2.1 Secuenciales _____ 18
74	3.2.2 Simultáneos _____ 21
75	3.3 De acuerdo con el tipo de asignación del valor de referencia. _____ 22
76	4. ESTADÍSTICOS DE DESEMPEÑO. _____ 24
77	5. POLÍTICA DEL ONAC LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD. _____ 28
78	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ 29
79	II. RECOMENDACIONES PARA LA SELECCIÓN DE LOS ENSAYOS DE APTITUD _____ 33
80	1. GENERALIDADES EN LA SELECCIÓN _____ 34
81	2. ALCANCE DE LOS ENSAYOS DE APTITUD _____ 35
82	3. CONSIDERACIONES ACERCA DE INDICADORES DE DESEMPEÑO _____ 40
83	4. EQUIVALENCIA U HOMOLOGACION DE ENSAYOS DE APTITUD _____ 41

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

84	5. FRECUENCIA DE PARTICIPACIÓN	48
85	6. DISPONIBILIDAD DE LOS ENSAYOS DE APTITUD	49
86	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
87	III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y MEJORA DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN	54
88	1. GENERALIDADES EN EL ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y MEJORA DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN	55
89		
90	2. REVISIÓN DE LOS RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	55
91	2.1 Revisión de los resultados por ronda de EA	56
92	2.2 Monitoreo del rendimiento de los EA a lo largo del tiempo	56
93	2.3 Revisión de los resultados de acuerdo al criterio de adecuado para el propósito	57
94	3. INVESTIGACIÓN DE CAUSAS PARA ESTABLECER ACTIVIDADES DE MEJORA	57
95	4. POSIBLES FUENTES DE ERROR	59
96	5. ANALISIS DE MULTIPLES ENSAYOS DE APTITUD	62
97	5.1 Puntajes resumidos:	62
98	5.2 Métodos gráficos	62
99	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
100		
101		

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

102

103

104 Las siguientes abreviaturas y símbolos son usadas en esta guía.

EA	Ensayos de aptitud
	Vocabulario internacional de metrología: conceptos básicos y generales, y términos asociados
VIM	
MR	Material de referencia
MRC	Material de referencia certificado
CIL	Comparación interlaboratorio
u	Incertidumbre estándar de medición
U	Incertidumbre expandida de medición
INM	Instituto Nacional de Metrología
ONAC	Organismo Nacional de Acreditación

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

INTRODUCCIÓN

122
123

124 La globalización se ha convertido en uno de los principales componentes asociados al crecimiento de
125 las economías más exitosas del mundo. El crecimiento económico, la generación de empleo y el
126 bienestar social, requieren de políticas propicias que fomenten la inversión, el desarrollo y la
127 innovación en procesos y la modernización de la infraestructura existente. Todo lo anterior, ha inducido
128 un gran dinamismo en diferentes mercados.

129 El desarrollo de nuevos productos, la eficiencia en la productividad o el acceso a mercados más
130 especializados, se convierte en un desafío para las empresas y gobiernos, pues esto exige el
131 establecimiento de nuevos procesos de control de calidad, nuevas regulaciones, procesos
132 estandarizados, entre otros factores que implican el contar con una infraestructura de calidad
133 fortalecida. La infraestructura de la calidad, busca ofrecer una amplia variedad de servicios que buscan
134 mejorar la competitividad, facilitar el cumplimiento de las regulaciones y mejorar la productividad. En
135 este sentido, resulta importante que estos servicios cuenten con un respaldo institucional que permita
136 generar confianza sobre la correcta ejecución de un determinado procedimiento de medición, para lo
137 cual es indispensable contar con servicios acreditados.

138 La norma ISO 17025, proporciona los requisitos necesarios para garantizar la competencia técnica y
139 la fiabilidad de los resultados de medición que emiten los laboratorios de ensayo y calibración. Dentro
140 de estos requisitos, se encuentra la participación en los ensayos de aptitud, los cuales son una
141 herramienta utilizada para evaluar la calidad de los sistemas de medición implementados en los
142 laboratorios y empresas. Las participaciones en estas comparaciones permiten hacer seguimiento del
143 desempeño continuo y calidad de los productos o instrumentos de medición de manera imparcial.

144 Los primeros ensayos de aptitud iniciaron como una actividad de algunos sectores o grupos de
145 laboratorio, con el propósito de lograr obtener información respecto a la capacidad de medición,
146 métodos de medición, mejoras en sus procesos de medición, entre otros. Posteriormente, los ensayos
147 de aptitud fueron objeto de estudio de diferentes organizaciones como la asociación de Químicos
148 Analíticos Oficiales (AOAC), la unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la
149 Organización Internacional de Normalización (ISO), entre otros; las cuales establecieron diferentes
150 protocolos que posicionaron a los ensayos de aptitud como la mejor herramienta para la evaluación
151 del desempeño de un laboratorio. Lo anterior se refleja en que los ensayos de aptitud se han constituido
152 como un pequeño sector industrial, en la cual la gran mayoría de laboratorios analíticos participa.

153 El propósito principal de los ensayos de aptitud es verificar la exactitud de los resultados obtenidos por
154 un laboratorio y, posteriormente, de acuerdo a su resultado mejore sus sistemas de medición. Para los
155 laboratorios de ensayo y calibración, la participación en un ensayo de aptitud tiene las siguientes
156 etapas: (i) selección del ensayo de aptitud, (ii) inscripción, (iii) medición del ítem de comparación, (iv)
157 reporte de los resultados, (v) análisis de la información e (vi) implementación de mejoras en los
158 sistemas de medición, siendo estas dos últimas etapas muy relevantes para los laboratorios que tienen
159 desempeños no satisfactorios.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

160 En este contexto, a través de la esta publicación queremos brindar una guía para los laboratorios de
161 ensayo químico con el propósito de facilitar los procesos de selección, participación y análisis de la
162 información de estos ensayos de aptitud.

163 El presente documento, se encuentra estructurado en tres capítulos. En el primer capítulo se busca
164 proporcionar una herramienta que permita a los laboratorios nacionales familiarizarse con los términos
165 y generalidades de los ensayos de aptitud, los estadísticos de desempeño que son usualmente
166 aplicados y por último se relacionan las directrices del Organismo Nacional de Acreditación de
167 Colombia para la participación en estos ensayos de aptitud.
168

169 El Capítulo II, se brindan algunas recomendaciones para la selección de los ensayos de aptitud,
170 dentro de las cuales se hace énfasis en algunos aspectos críticos para la selección como (i) el alcance
171 de estos, (ii) las consideraciones prácticas acerca de los principales indicadores de desempeño, (iii) la
172 equivalencia de ensayos de aptitud, (iv) la frecuencia de participación y por último se brinda un listado
173 de posibilidades para la búsqueda de estos ensayos de aptitud.

174 Finalmente, en el Capítulo III se tiene por objetivo guiar a los laboratorios en la interpretación y análisis
175 de los resultados de los ensayos de aptitud, así como las tomas de acciones relacionadas a un
176 resultado no satisfactorio o un bajo rendimiento. Para ello, se abordan temas relacionados a: (i) la
177 revisión e interpretación de los resultados en los diferentes esquemas de ensayos de aptitud, (ii) la
178 investigación para establecer la causa de resultados no satisfactorios, indicando las posibles fuentes
179 de error que se pueden presentar y, (iv) finalmente se darán recomendaciones para el análisis de los
180 resultados derivados de múltiples ensayos de aptitud.

181

182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203

I. GENERALIDADES DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA

204

205

1. CONCEPTOS ASOCIADOS

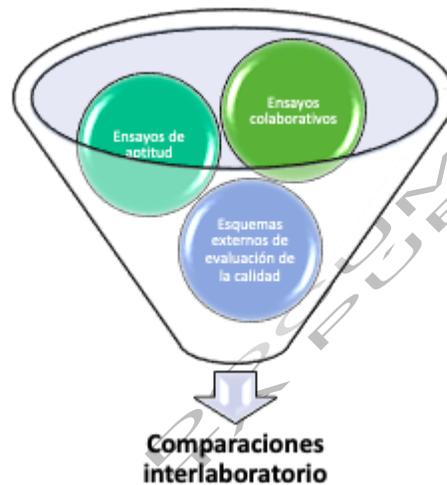
206

1.1 Comparación Interlaboratorio.

207

Organización, realización y evaluación de mediciones o ensayos sobre el mismo ítem o ítems similares por dos o más laboratorios de acuerdo con condiciones predeterminadas (ISO 17043:2010) [1]

Es un término general para diferentes ejercicios en los que participan varios laboratorios con el fin de evaluar y mejorar la calidad de sus mediciones.



208

209

1.2 Ensayo de aptitud

Evaluación del desempeño de los participantes con respecto a criterios previamente establecidos mediante comparaciones interlaboratorias (ISO 17043:2010) [1]

Es un ejercicio que proporciona una evaluación objetiva, independiente y continua del desempeño de un laboratorio para llevar a cabo un determinado procedimiento de medición. Cada participante obtiene un indicador numérico que señala si el laboratorio tuvo o no un desempeño satisfactorio. Un resultado satisfactorio permite al laboratorio demostrar y asegurar la validez de sus resultados.

210

211

1.3 Proveedor de ensayos de aptitud

Organización que es responsable de todas las tareas relacionadas con el desarrollo y la operación de un programa de ensayos de aptitud (ISO 17043:2010) [1]

Los organizadores de este tipo de ensayos desempeñan un papel importante en la cadena de valor para garantizar productos y servicios. Sus programas, deben estar diseñados

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

adecuadamente y ser estadísticamente robustos, de modo que se asegure que la evaluación del desempeño de los participantes se realizara de manera idónea, permitiendo a los laboratorios el uso de los resultados para identificar problemas en sus procedimientos de medición, implementar acciones de mejora y brindar confianza en sus resultados.

212

213

1.4 Mensurando

Magnitud que se desea medir (VIM 2012) [2]

Es la descripción suficientemente detallada e inequívoca de lo que se pretende medir. Para el caso de mediciones químicas, esta descripción debe incluir: el analito, las unidades y la matriz.

Ejemplo 1: en la medición de metales tóxicos en pescado el mensurando puede describirse como:

fracción másica (mg kg^{-1}) de mercurio en pescado; en la anterior descripción se identifican claramente lo que se quiere medir o el analito (mercurio), las unidades (mg kg^{-1}) y la matriz (pescado).

Ejemplo 2: en la determinación del contenido de calcio en leche, el mensurando puede describirse como: contenido de calcio (mg g^{-1}) en leche; en la anterior descripción se identifican claramente lo que se quiere medir o el analito (calcio), la unidad (mg g^{-1}) y la matriz (leche)

214

215

1.5 Procedimiento de medición de referencia

Procedimiento de medición aceptado para producir resultados de medición apropiados para su uso previsto en la evaluación de la veracidad de los valores medidos obtenidos a partir de otros procedimientos de medición, para magnitudes de la misma naturaleza, para una calibración o para la caracterización de materiales de referencia. (VIM 2012) [2]

Son procedimientos que han sido muy bien caracterizados y que, normalmente tienen asociados bajos valores de **incertidumbre de medición**. Estos procedimientos, pueden establecer criterios de aceptación de parámetros de validación (p.e. precisión, veracidad, linealidad), facilitando su implementación y uso en los laboratorios. Normalmente son empleados para asignar valor a materiales de referencia, evaluar el desempeño de otros sistemas de medición, entre otros

Ejemplo 1: El Comité Conjunto de Trazabilidad en Medicina de Laboratorio o JCTLM ha definido la espectrofotometría como el método de referencia para la determinación de la actividad enzimática de la fosfatasa alcalina.

Ejemplo 2: El método Kjeldahl para la medición de proteínas.

216

217

1.6 Homogeneidad

Uniformidad en el valor de una propiedad especificada, en una porción definida de un material de referencia. (Guía ISO 30:2015) [3]

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Es uno de los atributos esenciales de los materiales de referencia, su evaluación permite asegurar que cada unidad o porción de una unidad, presenta el valor de la propiedad especificada. Las muestras empleadas en una **comparación interlaboratorio** deben tener determinado su grado de **homogeneidad**, de modo que sea posible identificar las diferencias entre los laboratorios participantes.

Ejemplo 1: una muestra de suelo a la cual no se le han retirado material vegetal, piedras y otros artefactos que no son propios del suelo puede considerarse como una muestra heterogénea para la medición de elementos disponibles en suelos.

Ejemplo 2: una muestra de acero que ha sido medida en diferentes puntos y que no se encontrarán diferencias entre los diferentes valores medidos, puede llegar a considerarse una muestra homogénea.

NOTA: es importante mencionar que aunque los valores medidos sean estadísticamente iguales, no implica que la incertidumbre asociada a la heterogeneidad en la muestra es igual a cero. Para más detalles consulte ISO guía 35 [4].

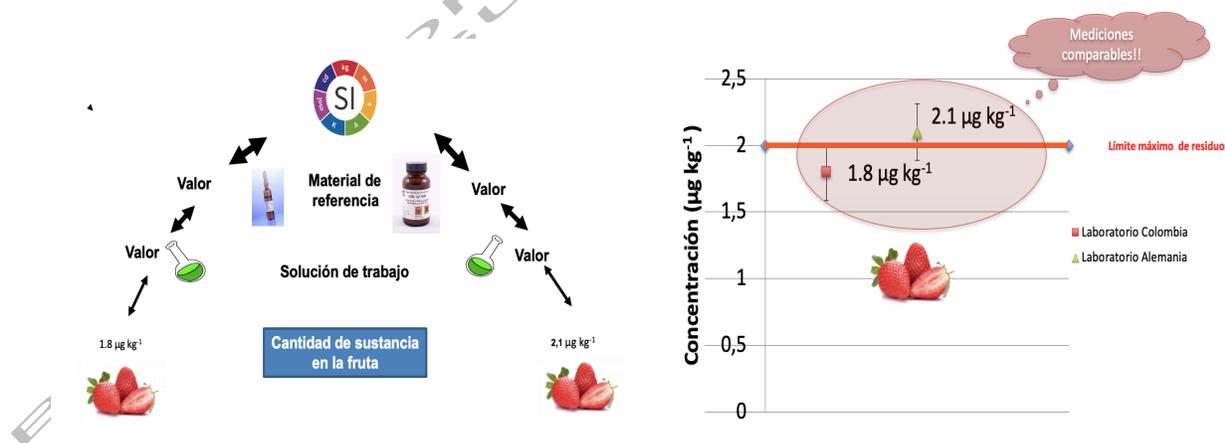
218

219

1.7 Comparabilidad metrológica de los resultados de medición

Comparabilidad de resultados de medición, para magnitudes de una naturaleza dada, que son metrológicamente trazables a la misma referencia. (VIM 2012) [2]

Esta característica permite que si, por ejemplo, un laboratorio en Colombia mide residuos de un plaguicidas presente en fresas obteniendo un valor de $1.8 \mu\text{g kg}^{-1} \pm 0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ y otro laboratorio en Alemania determina que el contenido del plaguicida es de $2.1 \mu\text{g kg}^{-1} \pm 0.4 \mu\text{g kg}^{-1}$ los resultados puedan ser equivalentes.



220

221

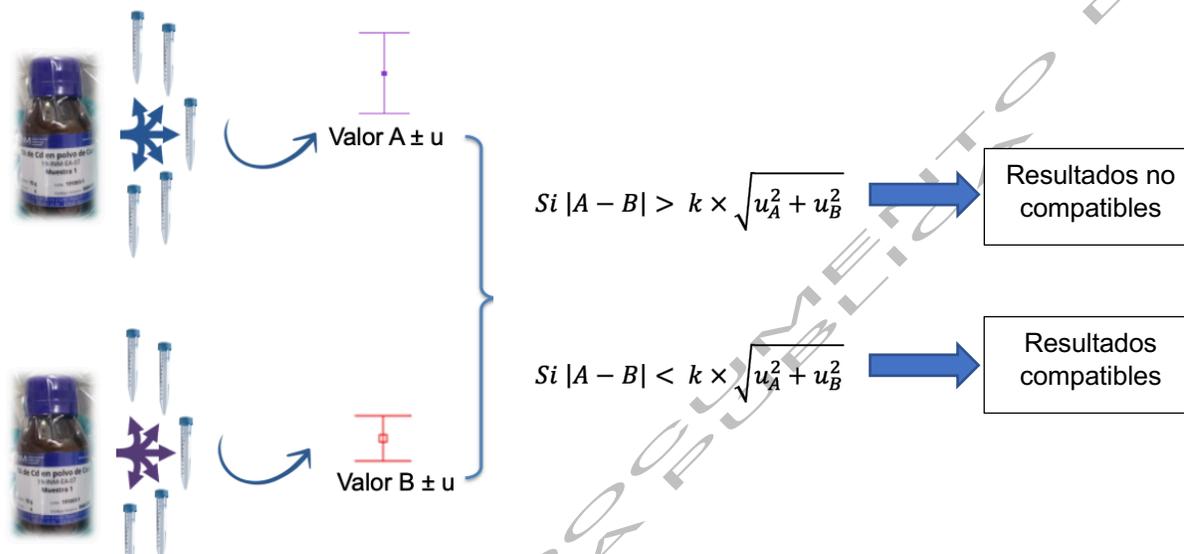
1.8 Compatibilidad metrológica de resultado de medición

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Propiedad de un conjunto de resultados de medición de un mensurando específico, tal que el valor absoluto de la diferencia de cualquier par de valores medidos a partir de dos resultados de medición distintos sea inferior a un cierto múltiplo seleccionado de la incertidumbre estándar de esta diferencia. (VIM 2012) [2]

Esta característica permite que si, por ejemplo, se tienen dos resultados independientes para el contenido de cadmio (mg kg^{-1}) en muestras de cacao con sus respectivas incertidumbres, ambos resultados se encuentren acordes.



222

1.9 Valor asignado

Valor atribuido a una propiedad particular de un ítem de ensayo de aptitud (17043:2010)

Es la mejor estimación del "valor verdadero" de la propiedad en prueba. Este valor se establece comúnmente a partir de los resultados de los laboratorios participantes (valor por consenso, cuando hay método dependencia), o puede ser asignado por el organismo coordinador del ensayo a partir de mediciones previas (valor de referencia); en cualquier caso, este valor se emplea para evaluar el desempeño de los participantes.

Ejemplo 1: la asignación de la fracción másica de Cd en un agua se realiza a través de doble dilución isotópica, el cual es un método primario reconocido por el comité consultivo de cantidad de sustancia del BIPM.

Ejemplo 2: un valor de referencia puede ser establecido a través de una red de laboratorios reconocidos y competentes, por ejemplo la asignación de un valor a un material entre Institutos Nacionales de Metrología.

223

1.10 Indicador de desempeño

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Puntajes de rendimiento que permiten una interpretación consistente en una gama de medidas y pueden permitir comparar los resultados de diferentes medidas en una base igual. (ISO 13528:2015) [5]

Es un criterio cuantitativo a partir del cual se evalúa el desempeño de los participantes en las **comparaciones interlaboratorio**.

Ejemplo: un laboratorio que participa en un ensayo de aptitud, obtiene un zeta (puntaje en una base igual) de 0.9, lo cual se considera un desempeño aceptable.

224

225

1.11 Intervalo de medición

Conjunto de los valores de magnitudes de la misma naturaleza que un instrumento o sistema de medición dado puede medir con una incertidumbre instrumental especificada bajo determinadas condiciones. (VIM 2012) [2]

Ejemplo 1: el intervalo de medición de un laboratorio es de 1 µg/kg a 100 µg/kg de calcio en sangre con incertidumbres estándar de 10% y 2 %, respectivamente.

Ejemplo 2: en un método multianálisis los intervalos de medición son :

Analito	Intervalo	Máxima incertidumbre estándar (%)
HCB	5 µg kg ⁻¹ a 100 µg kg ⁻¹	22%
Clorpirifos	1 µg kg ⁻¹ a 500 µg kg ⁻¹	11%
Atrazina	1 mg kg ⁻¹ a 100 µg kg ⁻¹	17%

226

227

1.12 Valor atípico

Observación en un conjunto de datos que parece no concordar con los restantes datos de dicho conjunto. (ISO 17043:2010) [1]

Son casos en los que se presentan observaciones de características diferentes a las demás, usualmente son resultados que no representan la población y, pueden llegar a distorsionar los comportamientos estadísticos generales.

Ejemplo: en un conjunto de datos de un interlaboratorio todos los participantes reportaron valores entre 10 µg kg⁻¹ y 14 µg kg⁻¹, a excepción de un laboratorio que reportó 381 µg kg⁻¹, lo anterior parece indicar que es un valor atípico.

228

229

1.13 Incertidumbre de medición

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza. (VIM 2012) [2]

Es una indicación cuantitativa de la dispersión del resultado de medición y la certeza que se tiene acerca del mismo. La expresión correcta de la **incertidumbre de medición** debe incluir un intervalo, un nivel de confianza, indicar el tipo de distribución y la unidad.

Ejemplo: el resultado de una determinación de contenido de glucosa (mg dL^{-1}) en sangre se puede expresar como: $154.5 \text{ mg dL}^{-1} \pm 11.7 \text{ mg dL}^{-1}$ a un nivel de confianza del 95%, empleando como coeficiente de expansión ($k=1.97$), asumiendo una distribución normal.

230

231

1.14 Programa de ensayo de aptitud

Ensayos de aptitud diseñados y operados en una o más rondas para un área específica de ensayo, medida, calibración o inspección (ISO 17043:2010) [1]

Son herramientas que permiten a los laboratorios participantes demostrar su competencia en la aplicación de sus métodos de ensayo o calibración y, garantizar resultados de calidad; además permite identificar problemas relacionados con sus procedimientos de medición o calibración e implementar herramientas de mejora.

Ejemplo: se participa un programa de ensayos de aptitud para laboratorios de alimentos, en los cuales se realizan diferentes interlaboratorios empleando muestras de diferentes características como matrices grasas, matrices acuosas, matrices de ácidos a diferentes concentraciones de los analitos de interés.

232

233

234

2. PROPÓSITO DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

235

236

237

238

Los ensayos de aptitud son una de las herramientas de control de calidad que, garantizan el aseguramiento de la validez de los resultados de los laboratorios (ISO17025:2015) [6] y, a su vez, permiten verificar que los procedimientos de medición aplicados por los laboratorios son adecuados para el uso previsto. Este tipo de ensayos, permiten a los participantes:

239

240

241

242

243

244

1

La evaluación
objetiva,
continua e
independiente

Los proveedores de ensayos de aptitud deben cumplir con los requisitos de competencia establecidos en las diferentes normativas, de modo que garanticen la confiabilidad en los resultados de los EA, de esta manera se generan evidencias objetivas del desempeño técnico de los participantes. Por otro lado, una participación continua de los laboratorios permite evaluar periódicamente su desempeño, proporcionando un registro de cualquier mejora que se haya logrado o, por el contrario, puede alertar a un laboratorio sobre la disminución del rendimiento y, por lo tanto, impulsar la introducción

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

245

246

247

248

249

250

[7]

2 La identificación de problemas analíticos

Si los resultados de un laboratorio en un ensayo de aptitud no cumplen con los criterios de desempeño, es probable que los laboratorios investiguen e identifiquen las posibles fuentes de error o las circunstancias que derivaron en un desempeño insatisfactorio y tomar las acciones relevantes, evitando la prestación de un mal servicio a sus clientes. En este sentido, los EA generan un retroalimentación que estimula la mejora de la competencia técnica, brindando una herramienta de gestión de riesgos y mejora continua de la calidad.

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

3 Demostrar calidad y eficiencia de las mediciones

A partir de un desempeño satisfactorio en un ensayo de aptitud, se garantiza que los resultados son confiables y de calidad, ya que son obtenidos a partir de la adecuada ejecución de los procedimientos de medición o calibración de un laboratorio.

En caso de un resultado negativo en un ensayo de aptitud se pueden establecer planes de mejora con las recomendaciones realizadas por el organizador, de igual manera se pueden plantear estrategias y evaluaciones de los métodos de medición aplicados; por ejemplo si todos los participantes en el ensayo de aptitud emplearon el mismo método de medición y el mismo instrumento y solo uno de los participantes obtuvo un resultado significativamente diferente a los demás se pueden plantear acciones que permitan identificar problemas en alguna de las etapas de medición

4 Comparabilidad de los métodos de medición

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

267

268

269

270

A partir de los resultados de los EA, es posible obtener información acerca de la calidad de mediciones específicas realizadas por los laboratorios de un sector o región, y de esta manera identificar sus necesidades, fortalezas y debilidades en materia de medición. A partir de ello, implementar acciones para la mejora técnica de los laboratorios. [9]

8

**Estado actual
de la calidad
analítica**

271

272

273

274

275

276

277

[8]

[9]

Los ensayos de aptitud permiten la verificación periódica del desempeño de un laboratorio. En consecuencia, los resultados del laboratorio obtenidos a través de diferentes participaciones en EA pueden utilizarse para validar la incertidumbre de medición. [8]

Demostrar la competencia técnica de los laboratorios a través de la participación en EA, puede generar confianza tanto al interior del laboratorio como a los usuarios externos incluyendo clientes y otras partes afectadas por los resultados de los ensayos y calibraciones.

6

**La confiabilidad
y calidad de los
resultados**

**Acceder a
esquemas de
acreditación**

El desempeño satisfactorio de un laboratorio en un EA, o la implementación de acciones efectivas frente a un desempeño no exitoso, puede proporcionar a los organismos reguladores y de acreditación confianza en los resultados generados por el laboratorio y posicionarlos como organizaciones competentes.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

278

3. TIPOS DE ENSAYOS DE APTITUD

279

280

281

282

Existen diversas clasificaciones de los ensayos de aptitud, para los fines de esta guía se han clasificado en dos grandes grupos: (i) según el objetivo del ensayo de aptitud o lo que se pretende evaluar, (ii) según la manera en que se realizó la ejecución del ensayo de aptitud o (iii) según la manera en como se asignó el valor.

283

3.1 De acuerdo a su propósito.

284

285

3.1.1 Cuantitativos

En este tipo de ejercicio, se tiene por objetivo evaluar una o varias magnitudes relacionadas con la medición de un ítem de ensayo, teniendo por resultado un valor numerico con su respectiva unidad.

Este es el tipo de ensayo de aptitud más común en los laboratorios de análisis químicos. El establecimiento del valor de referencia se puede lograr a través de un valor por concenso o un valor previamente establecido por el coordinador del ensayo de aptitud

Ejemplo 1: se envía un **ítem de comparación** (Material de referencia de arroz) a todos los participantes, los cuales cuantifican la fracción másica (mg kg^{-1}) de arsénico en arroz, reportan su valor y posteriormente a través de un **indicador de desempeño** se evalúa su competencia respecto al **valor de asignado**, que ha sido previamente establecido mediante un **método primario de medición**.

Ejemplo 2: en la medición de grasa total en un alimento, se envía un ítem de comparación a diferentes laboratorios para su cuantificación, posteriormente se realiza un tratamiento de los datos para encontrar el mejor valor de referencia a partir de todos los datos de los participantes.

286

287

3.1.2 Cualitativos

Estos ensayos de aptitud, tienen como propósito describir una o más características de un ítem y se comunican en una escala categorica u ordinal o presencia de un mensurando.

Este es el tipo de ensayo de aptitud más común en los laboratorios de análisis químico cualitativos y los análisis biológicos, pues a través de este se busca evaluar la competencia del laboratorio para detectar la presencia o ausencia de un analito o microorganismo de interés. De igual manera, puede ser aplicado para la evaluación de algunas propiedades morfológicas o características que permiten clasificar o aceptar/rechazar un producto.

Ejemplo 1: se envían 10 muestras (este es el ítem de comparación) que pueden o no contener SARS-COV2 de interés, el laboratorio debe reportar la presencia/ausencia en cada una de las

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

muestras. Posteriormente, de acuerdo a su grado de aciertos/desaciertos se evalúa la competencia del laboratorio.

288

289

3.1.3 Interpretativos

A través de estos ensayos de aptitud se evalúa una característica interpretada por parte del participante.

Ejemplo 1: descripción de la morfología de una especie o un material para clasificar un material.

Ejemplo 2: análisis de un conjunto de datos (construcción de curva de calibración, analizar un caso de estudio, realizar una recomendación a partir de los resultados de análisis).

290

291

3.2 De acuerdo a su ejecución

292

293

3.2.1 Secuenciales

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

El coordinador el ensayo de aptitud asigna el valor al ítem de comparación o envía este ítem a un laboratorio de referencia para su caracterización y asignación del valor. Luego, el organismo coordinador envía el artículo a cada laboratorio participante para su posterior análisis. Dentro de esta modalidad, existen diferentes variantes:

Secuencial clásico en anillo: cada laboratorio participante evaluará el ítem de comparación de forma independiente, enviará sus resultados al organismo coordinador y enviará el artículo al siguiente laboratorio participante (ver Figura 1). Esta variante se emplea cuando:

- El ítem de comparación es lo suficientemente estable.
- El ítem de comparación se puede medir varias veces.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

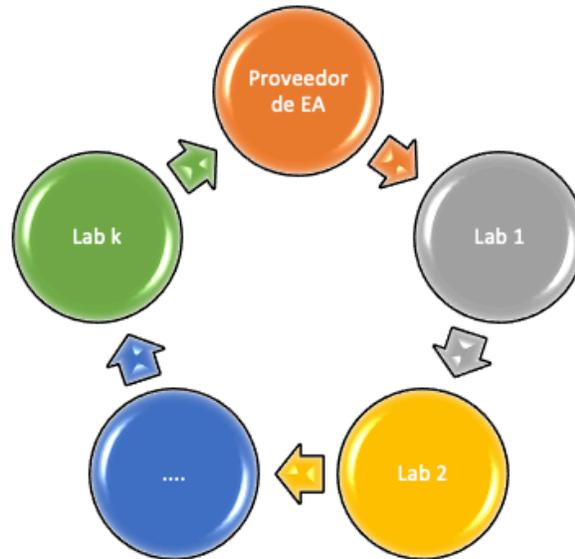


Figura 1. Ensayo de aptitud secuencial forma 1

Secuencial "Round Robin": una vez que cada laboratorio participante ha completado la evaluación del ítem, este se devuelve al proveedor de los ensayos de aptitud (ver Figura 2), para realizar verificaciones en intervalos de tiempo definidos. El proveedor de ensayos de aptitud evaluará los resultados de las pruebas y emitirá un informe de desempeño a cada laboratorio participante. Esta variante se emplea cuando:

- El ítem de comparación no es lo suficientemente estable o requiere realizar un control de calidad más exhaustivo por riesgos asociados al transporte o la manipulación que puedan afectar el valor asignado.
- El ítem de comparación se puede medir varias veces.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

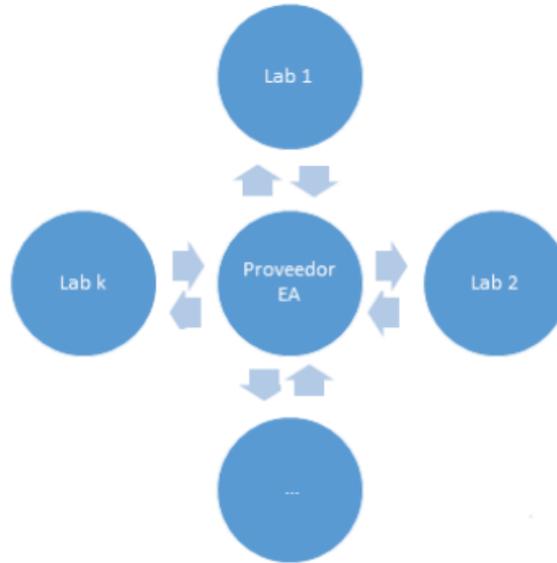


Figura 2. Ensayo de aptitud secuencial forma 2

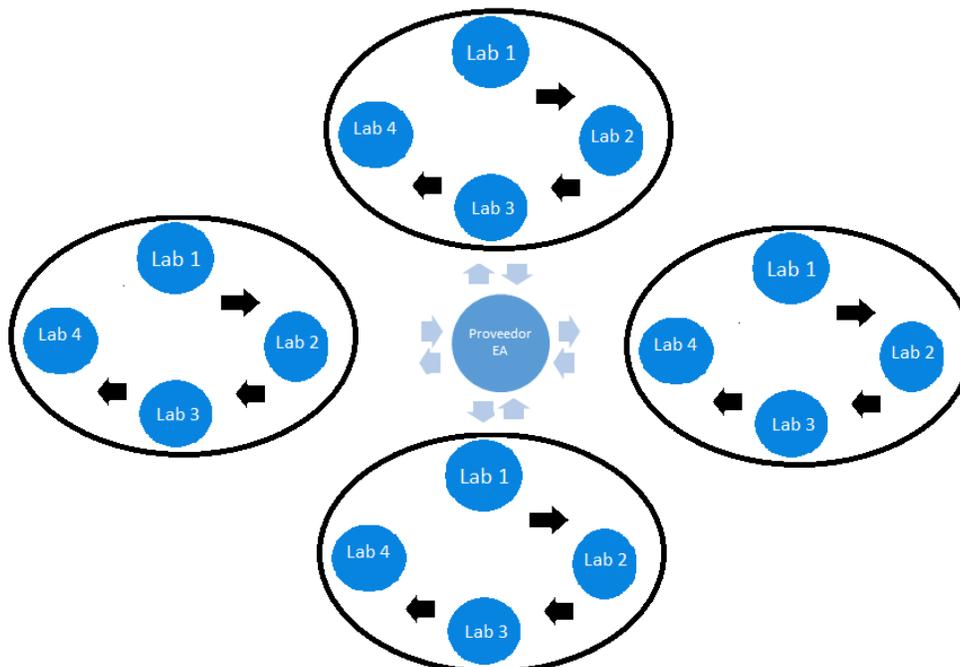
319
320
321
322
323
324
325

Secuencial en pétalo o por rondas: es un esquema de ensayos de aptitud secuenciales, en los que cada ciclo o ronda se integra por un conjunto de laboratorios, una vez culmine las mediciones de este conjunto de laboratorios se devuelve al proveedor de ensayos de aptitud para verificaciones en intervalos de tiempo definidos. Posteriormente, se envía a otra ronda o ciclo.

BORRADOR

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO



326

327

3.2.2 Simultáneos

328 Los ítems de ensayo se distribuyen en el mismo momento para que la medición se realice
329 dentro de un periodo de tiempo definido. Normalmente involucran sub-muestras seleccionadas
330 aleatoriamente de una fuente de material de referencia lo suficientemente homogéneo y
331 estable (ISO/IEC 17043) [1].

332 Los esquemas de participación simultánea son lo más comunes en mediciones químicas y
333 generalmente se usan para materiales de referencia de un sólo uso que se destruyen o
334 descartan después de la medición. En general, los tres diseños o modalidades más comunes
335 son:

336 *Prueba de multinivel:* es un esquema de ensayos de aptitud en los cuales se evalúa no
337 sólo una concentración, sino un intervalo de concentraciones. Para esto, el ítem de
338 comparación se encuentra compuesto de dos muestras, una a baja y otra a alta
339 concentración.

340 *Prueba de muestra dividida:* es un esquema de ensayos simultáneos en los que el
341 participante recibe una muestra que ha sido dividida e dos o más ítems. El participante
342 debe reportar tanto el promedio como la variación entre las muestras. Lo anterior
343 permite no sólo evaluar el sesgo del valor medido, sino que permite evaluar su
344 precisión.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

345 *Prueba de proceso parcial:* es un esquema de ensayos de aptitud simultáneos en los
346 cuales los participantes deben realizar sólo partes específicas del proceso de medición.
347 Por ejemplo, se distribuyen extractos o soluciones que deben ser cuantificadas, pero el
348 participante no debe realizar dicha extracción.

349

350

3.3 De acuerdo con el tipo de asignación del valor de referencia.

351 La asignación del valor de referencia es una de las actividades que mayores retos implican
352 para los proveedores de ensayos de aptitud o proveedores de ensayos de aptitud. En este
353 sentido, en la oferta de ensayos de aptitud se encuentran diferentes esquemas para realizar
354 esto. Dentro de esta modalidad, se encuentran tres variantes.

355 *Valor asignado por un laboratorio de referencia:* es un esquema de ensayos de aptitud
356 en el cual un laboratorio de referencia asigna el valor al material de referencia, a través
357 de métodos primarios, uso de diferentes métodos de medición, métodos de referencia
358 entre otros. Posteriormente, los laboratorios participantes miden y se realiza la
359 evaluación contra el valor asignado por el laboratorio de referencia.

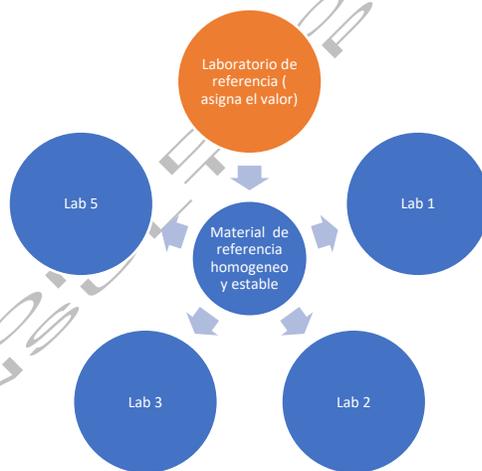


Figura 4. Ensayo de aptitud simultáneo con laboratorio de referencia asignando el valor al ítem.

360

361 *Valor asignado por una red de laboratorios competentes:* es un esquema de ensayos
362 de aptitud en el cual una red de laboratorios competentes asigna el valor al material de
363 referencia, a través de un único método o diferentes métodos de medición.
364 Posteriormente, los laboratorios participantes miden y se realiza la evaluación contra el
365 valor asignado por esta red de laboratorios.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

366

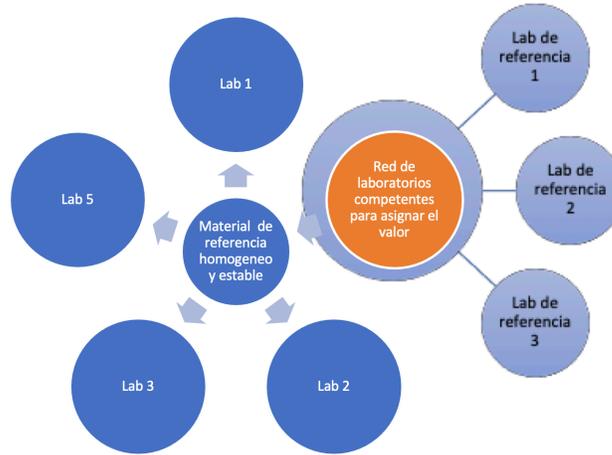


Figura 5. Asignación del valor a un material a través de una red de laboratorios competentes

367

368 *Valor asignado por consenso:* es un esquema de ensayos de aptitud en el cual un se
369 asigna el valor al material de referencia, de los mismos resultados de los laboratorios
370 participantes. Posteriormente, los laboratorios participantes miden y se realiza la
371 evaluación contra el valor asignado por el laboratorio de referencia.

372

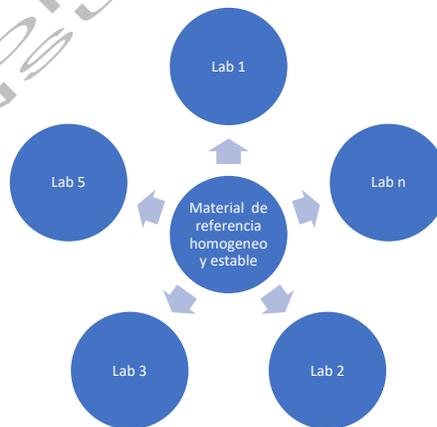


Figura 5. Ensayo de aptitud simultáneo con asignación del valor por consenso.

373

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

374

375

4. ESTADÍSTICOS DE DESEMPEÑO.

376 Los estadísticos de desempeño tienen como objetivo evaluar la competencia técnica de los laboratorios
377 de una manera imparcial. Sin embargo, dependiendo de cada tipo de ensayo de aptitud, el tipo de
378 medición, entre otros factores algunos indicadores resultan más adecuados que otros. En este sentido,
379 no se puede establecer un único estadístico de desempeño, sino que el proveedor debe ofrecer el más
380 adecuado para el propósito.

381 Normalmente, esta selección depende exclusivamente del proveedor de ensayos de aptitud, sin
382 embargo los laboratorios es recomendable que el laboratorio participante conozca el sistema de
383 evaluación de su proveedor. Por lo anterior, la siguiente tabla presenta algunos de los principales
384 indicadores empleados en ensayos de aptitud.

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA

Indicador	Formula	Criterio	Ventajas	Desventaja
Diferencia D (numeral 9.3)	$D_i = x_i - x_{pt}$	Satisfactorio, si: $-\delta_E < D_i < \delta_E$ ó $-3\sigma_{pt} < D_i < 3\sigma_{pt}$	Fácilmente interpretable puesto que permite realizar la estimación del sesgo del participante con el valor de referencia	Debe verificarse la trazabilidad del valor asignado.
Diferencia Porcentual %D (numeral 9.3)	$\%D_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{x_{pt}} \right) * 100$	No Satisfactorio, si: $D_i \leq -\delta_E$ ó $D_i \geq \delta_E$ ó $D_i \leq -3\sigma_{pt}$ ó $D_i \geq 3\sigma_{pt}$	%D _i es independiente de la magnitud del valor asignado, es fácilmente interpretable	Los puntajes entre diferentes rangos de la misma determinación pueden no ser comparables Si x_{pt} se obtiene con base a los resultados de los participantes para este caso, puede ser difícil comparar resultados sobre una base grupal ya que puede haber relativamente pocos participantes que tengan capacidades de medida comparables.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Observaciones y/o

<p>Porcentaje de Diferencia permitida (numeral 9.3.6)</p>	$\%P_{Ai} = \left(\frac{(D_i)}{\delta_E} \right) * 100$	<p>Satisfactorio, Si: $\%P_{Ai} < 100\%$ No Satisfactorio, si: $\%P_{Ai} \geq 100\%$</p>	<p>Fácilmente interpretable Depende y se ajusta de acuerdo a una especificación técnica</p>	<p>Debe verificarse la trazabilidad del valor asignado.</p>
<p>Puntaje z (numeral 9.4.1)</p>	$z_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \right)$	<p>Aceptable $z_i < 2.0$ Señal de advertencia $2.0 \leq z_i < 3.0$ inaceptable $z_i \geq 3.0$</p>	<p>Se tiene en cuenta la variabilidad del ensayo de aptitud y es fácilmente interpretable desde la distribución normal.</p>	<p>Si σ_{pt} se calcula erróneamente puede afectar el cálculo del indicador. Si σ_{pt} se calcula haciendo uso de los resultados de los participantes se debe contar con una cantidad adecuada de participantes que permita obtener cálculos estadísticamente apropiados.</p> <p>Falta de certeza en el valor del indicador obtenido puesto que no se introduce la incertidumbre de la medida del laboratorio participante y del valor asignado.</p>

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Observaciones y/o

<p>Puntaje z' (numeral 9.5.1)</p>	$z'_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}} \right)$	<p>Aceptable $z'_i < 2.0$ Señal de advertencia $2.0 \leq z'_i < 3.0$ inaceptable $z'_i \geq 3.0$</p>	<p>Considera la incertidumbre del valor asignado dentro del cálculo, dado que es significativa $(u(x_{pt}) \geq 0.3\sigma_{pt})$</p>	<p>Falta de certeza en el valor del indicador obtenido puesto que no se introduce la incertidumbre de la medida del laboratorio participante</p>
<p>Puntaje zeta (ζ_i) (numeral 9.5.1)</p>	$\zeta_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}} \right)$	<p>Aceptable $\zeta_i < 2.0$ Señal de advertencia $2.0 \leq \zeta_i < 3.0$ inaceptable $\zeta_i \geq 3.0$</p>	<p>Existe mayor certeza en el valor del indicador obtenido Debido a que se usan las incertidumbres estándar esto permite la misma interpretación que para los valores de z tradicionales.</p>	<p>El denominador es obtenido a través de una combinación de incertidumbres que puede no ser comparables; si las incertidumbres no son comparables, no sería adecuado interpretar un resultado como aceptable.</p>
<p>Error normalizado (E_n)</p>	$(E_n)_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{pt})}} \right)$	<p>Satisfactorio $-1.0 < (E_n)_i < 1.0$ No satisfactorio $(E_n)_i \geq 1.0$ ó $(E_n)_i \leq -1.0$</p>	<p>Existe mayor certeza en el valor del indicador obtenido.</p>	<p>El denominador es obtenido a través de una combinación de incertidumbres que puede no ser comparables; si las incertidumbres no son comparables, no sería adecuado interpretar un resultado como satisfactorio.</p>

400

401

5. POLÍTICA DEL ONAC LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD.

402 El Organismo Nacional de Acreditación-ONAC, ha establecido una política para la participación en
403 ensayos de aptitud en laboratorios, la cual tiene como objetivo establecer los criterios que deben
404 cumplir los laboratorios de ensayo, laboratorios clínicos y laboratorios de calibración, con respecto a
405 la participación y resultados de los ensayos de aptitud. Esta política da cumplimiento al “Acuerdo de
406 Reconocimiento Mutuo de la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios” (ILAC MRA),
407 específicamente al documento ILAC P9:06/2014 “Política de ILAC para la participación en actividades
408 de ensayo de aptitud”, y se constituye en una parte fundamental para asegurar y mantener la condición
409 de signatario de ONAC”.

410 Dentro de esta política, se encuentran lineamientos o requisitos específicos como:

- 411 - Requisitos y plan de participación en programas de Ensayos de aptitud.
- 412 - Frecuencia de participación.
- 413 - Evaluación de criterios de aceptación o decisión cuando los laboratorios se ven
414 obligados a adoptar su propio mecanismo.
- 415 - Lineamientos para el reporte de los resultados en la participación de interlaboratorios.
- 416 - Lineamientos para la selección y evaluación del proveedor de ensayos de aptitud.
- 417 - Registros de participación.
- 418 - Seguimiento al desempeño de los laboratorios.
- 419 - Confidencialidad e imparcialidad.
- 420 - Ética

421 Para mayor información acerca de esta política, visite <https://onac.org.co/>

422

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

423

424 [1] Riu J. et al. Determinación de la trazabilidad en Medidas Químicas. Instituto de estudios
425 Avanzados Universidad Rovira i Virgili. 312-315. 2001. Disponible en <http://www.quimica.urv.es/quimio>

426 [2] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of Metrology- Basic and
427 General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition). JCGM 200:2012

428 [3] Organización Internacional de Estandarización, ISO. ISO/IEC 17025, Requisitos Generales para
429 la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración. 2017

430 [6] Morillas P.P., E. E. y colaboradores. La Adecuación Al Uso de Los Métodos Analíticos Una Guía
431 de Laboratorio Para Validación de Métodos Y Temas Relacionados, 1 edición.; Madrid, 2016.

432 [7] Barrón Sánchez, G. 2016. *Tesis: Ecotoxicología del Cadmio; Riesgo para la salud de la*
433 *utilización de suelos ricos en Cadmio.* Universidad Complutense, Madrid, España.

434 [8] Codex Stan 228-2001. 2001. Métodos de análisis generales para los contaminantes

435 [9] FAO/WHO Expert committee on food additives, (JECFA), 2011. Safety evaluation of
436 certain food additives and contaminants. Who Food Additives Series: 64.

437 [10] U.S. EPA. 2018. "Chapter Three of the SW-846 Compendium: Inorganic Analytes"
438 Revision 6. Washington, DC.

439 [11] U.S. EPA. 1986. "Method 7130: Cadmium (Atomic Absorption, direct aspiration)," Revision
440 0. Washington, DC.

441 [12] U.S. EPA. 1994. "Method 7131A: Cadmium (Atomic Absorption, furnace technique),"
442 Revision 1. Washington, DC.

443 [13] International Organization for Standardization (ISO). ISO 5961:1994 Water quality-
444 Determination of Cadmium by atomic absorption spectrometry. Geneva, 1994.

445 [14] International Organization for Standardization (ISO). ISO 8288:1986 Water quality-
446 Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption
447 spectrometric methods. Geneva, 1986.

448 [15] U.S. EPA. 1998. "Method 6020A: Inductively coupled plasma - mass spectrometry,"
449 Revision 1. Washington, DC.[1] ISO, "ISO/IEC 17043:2010. Evaluación de la
450 conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud. Traducción oficial.,"
451 vol. 2010, p. 51, 2011.

452 [2] Joint committee for guides in Metrology (JCGM), *International vocabulary of Metrology*
453 *(VIM).* 2012.

454 [3] International Organization for Standardization, *ISO/Guide 30:2015(en) Reference*

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 455 *materials — Selected terms and definitions.* 2015.
- 456 [4] International Organization for Standardization, *ISO/Guide 35:2017(en) Reference*
457 *materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and*
458 *stability.* 2017.
- 459 [5] International Organization for Standardization, *ISO 13528:2015(en) Statistical methods*
460 *for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.* .
- 461 [6] International Organization for Standardization, *ISO/IEC 17025:2017(en) General*
462 *requirements for the competence of testing and calibration laboratories.* 2017.
- 463 [7] R. Society and B. House, “Proficiency testing of analytical laboratories: Organization
464 and statistical assessment,” *Analyst*, vol. 117, no. 1, pp. 97–104, 1992.
- 465 [8] M. Désenfant and M. Priel, “Road map for measurement uncertainty evaluation,” *Meas.*
466 *J. Int. Meas. Confed.*, vol. 39, no. 9, pp. 841–848, 2006.
- 467 [9] F. M. de Albano and C. S. ten Caten, “Proficiency tests for laboratories: A systematic
468 review,” *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 19, no. 4, pp. 245–257, 2014.
- 469 [10] EEE-PT WG, *Eurachem guide: selection, use and interpretation of proficiency testing*
470 *(PT) schemes*, 2nd ed. 2011.
- 471 [11] S. K. Wong, “Evaluation of the use of consensus values in proficiency testing
472 programmes,” *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 10, no. 8, pp. 409–414, 2005.
- 473 [12] Analytical Methods Committee, “Understanding and acting on scores obtained in
474 proficiency testing schemes,” *Anal. Methods Comm. Tech. Br.*, no. 11, p. 4 pp., 2002.
- 475 [13] M. Thompson, “Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb
476 concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing,” *Analyst*,
477 vol. 125, no. 3, pp. 385–386, 2000.
- 478 [14] M. Thompson, S. L. R. Ellison, and R. Wood, “The International Harmonized Protocol
479 for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories: (IUPAC technical
480 report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 145–196, 2006.
- 481 [15] T. Fearn, S. A. Fisher, M. Thompson, and S. L. R. Ellison, “A decision theory approach
482 to fitness for purpose in analytical measurement,” *Analyst*, vol. 127, no. 6, pp. 818–824,
483 2002.
- 484 [16] RSC Analytical Methods Committee, “Proficiency testing of analytical laboratories:
485 organization and statistical assessment,” *Analyst*, vol. 117, no. 1, pp. 97–104, 1992.
- 486 [17] D. Kiseleski, “Performance indication improvement for a proficiency testing,” *Accredit.*
487 *Qual. Assur.*, vol. 10, no. 9, pp. 461–465, 2006.
- 488 [18] E. Hund, D. L. Massart, and J. Smeyers-Verbeke, “Inter-laboratory studies in analytical

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 489 chemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 423, no. 2, pp. 145–165, Nov. 2000.
- 490 [19] A. M. Committee and A. No, "Z -Scores and other scores in chemical proficiency
491 testing - Their meanings, and some common misconceptions," *Anal. Methods*, vol. 8,
492 no. 28, pp. 5553–5555, 2016.
- 493 [20] Analytical Methods Committee, "What is proficiency testing? Guide for end-users of
494 chemical data," *R. Soc. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–2, 2010.
- 495 [21] I. Mäkinen, "Use of uncertainty estimates as reported by participants in proficiency
496 testing for the evaluation of their results: Pros and cons," *Accredit. Qual. Assur.*, vol.
497 14, no. 1, pp. 35–41, 2009.
- 498 [22] E. A. Maier, P. Quevauviller, and B. Griepink, "Interlaboratory studies as a tool for
499 many purposes: proficiency testing, learning exercises, quality control and certification
500 of matrix materials," *Anal. Chim. Acta*, vol. 283, no. 1, pp. 590–599, Nov. 1993.
- 501 [23] ONAC, "POLITICA PARA LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD (EA) EN
502 LABORATORIOS CEA-3.0-04 (Antes CEA-04) Versión 03 NIVEL 1: 3.0 PRESTACIÓN
503 DEL SERVICIO," 2018.
- 504 [24] G. Document, "CCQM ORGANIC ANALYSIS WORKING GROUP (OAWG) Practices
505 and Guidelines Document Contents," pp. 1–26, 2018.
- 506 [25] W. R. Wolf and K. W. Andrews, "A system for defining reference materials applicable to
507 all food matrices," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 73–76, 1995.
- 508 [26] "Measurements and Standards to Support Nutrition Labeling _ NIST." .
- 509 [27] P. Fisicaro and H. G. Infante, "The new IAWG CC approach : objectives," 2019.
- 510 [28] European Accreditation Commmity, "EA-4 / 18 INF : 2010 Guidance on the level and
511 frequency of proficiency expression testing participation," no. June, p. 15, 2010.
- 512 [29] Eurachem Nederland PTS group, *Eurachem guide: Selection, use and interpretation of
513 proficiency testing (PT) schemes by laboratories-2000*, 1.0. 2000.
- 514 [30] U. Örnemark, H. Fostel, R. Straub, and J. Van De Kreeke, "Policies, requirements and
515 surveys concerning frequency for participation in proficiency testing schemes,"
516 *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 729–732, 2004.
- 517 [31] B. Brookman *et al.*, "Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology and
518 laboratory medicine: discussions on current practice and future directions," *Accredit.
519 Qual. Assur.*, vol. 24, no. 1, pp. 93–101, 2019.
- 520 [32] B. Brookman *et al.*, "Proficiency testing in analytical chemistry , microbiology and
521 laboratory medicine : working group discussions on current practice and future
522 directions," *Accredit. Qual. Assur.*, pp. 635–641, 2004.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 523 [33] Eurachem's Proficiency Testing Working Group, *Proficiency testing – How much and*
524 *how often ?*, 1st ed. 2016.
- 525
- 526 [23] U.S. EPA. 2018. "Method 6010D: Inductively coupled plasma - optical emission
527 spectrometry," Revision 5. Washington, DC.
- 528 [24] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 1988. Method 975.03.
529 Atomic absorption spectrophotometric method.
- 530 [25] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.10.
531 Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in foods. Atomic absorption spectrophotometric method
532 after microwave digestion.
- 533 [26] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.11.
534 Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron and Zinc in foods. Atomic absorption
535 spectrophotometric method after dry ashing.
- 536 [27] European Standards. BS EN 14083:2003 Foodstuffs. Determination of trace elements.
537 Determination of lead, cadmium, chromium and molybdenum by graphite furnace atomic
538 absorption spectrometry (GFAAS) after pressure digestion
- 539 [28] European Standards. BS EN 13805:2014 Foodstuffs. Determination of trace elements.
540 Pressure digestion.
- 541 [29] European Standards. BS EN 15763:2009 Foodstuffs. Determination of trace elements.
542 Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled
543 plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion.
- 544

545

546

547

548

549

550

551

552

II. RECOMENDACIONES PARA LA SELECCIÓN DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

553

554

555

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1. GENERALIDADES EN LA SELECCIÓN

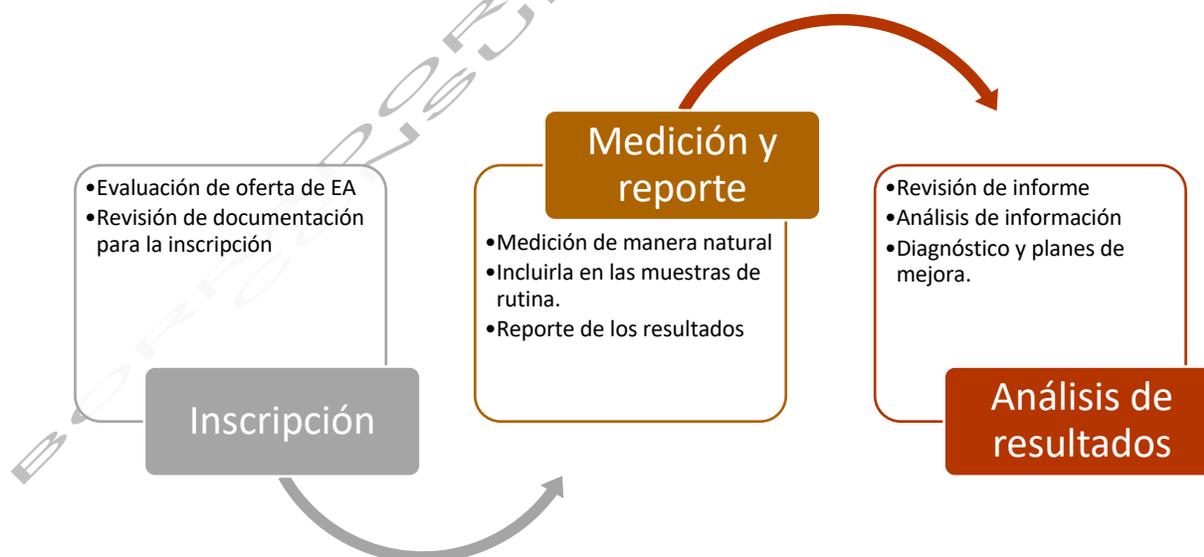
556
557

558 Un ensayo de aptitud (EA) permite que un laboratorio acceda a una evaluación externa de su
559 desempeño, y con ello asegurar la validez de sus resultados y el establecimiento de una
560 estrategia interna de calidad.

561
562 Para que la participación en un E.A sea efectiva, deberá hacerse una adecuada selección de éste
563 tomando en cuenta diferentes aspectos: pertinencia del ensayo, frecuencia establecida, nivel de riesgo
564 del laboratorio, entre otros. En la pertinencia del ensayo, es importante verificar la similitud o
565 “equivalencia” entre las propiedades medidas en el laboratorio y las ofrecidas por el
566 esquema Interlaboratorio, evaluando: la muestra a medir, los analitos y los niveles de concentración.
567 Siendo este un factor fundamental en la selección de un E.A y se presenta con más detenimiento en
568 la sección 4 de este capítulo.

569
570 Un ejercicio correcto de E.A implica varios pasos encadenados entre sí, la Figura 2.1 presenta un
571 esquema general de estos pasos. El primero consiste en una evaluación rigurosa de los documentos
572 e información que provee el organizador del E.A, para determinar si el ensayo es conveniente para el
573 laboratorio y si se ajusta a su realidad (propiedades y muestras medidas). Posteriormente, cuando se
574 ha decidido participar, se realiza la medición, que deberá hacerse naturalmente, casi sin notar que
575 el ítem de ensayo es una muestra diferente, lo ideal es incluirla en el proceso natural de medición de
576 muestras en la rutina del laboratorio. Cuando se tienen los resultados de la Inter comparación que
577 envía el proveedor del ensayo deberá analizarse el desempeño de manera tal que, si los resultados
578 no son satisfactorios, empiece un proceso de diagnóstico que permita encontrar las causas del bajo
579 desempeño y diseñar acciones correctivas de carácter técnico. Por otro lado, en el caso en que sean
580 satisfactorios los resultados es importante analizar la información relacionada con el sesgo y la
581 repetibilidad obtenida con el propósito de establecer procesos de mejora continua.

582



583
584

Figura 2. 1. Esquema general de un ensayo de aptitud.

585

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

Con respecto al primer paso, participar en un E.A requiere una inversión importante de recursos, en dinero, personal, uso de reactivos y materiales. Por lo tanto, es importante evaluar la calidad del proveedor de E.A, éste deberá estar acreditado bajo la norma ISO 17043 para considerarlo competente y en lo posible, deberá ser independiente, es decir, que no tenga alianzas o intereses comerciales (marcas de reactivos, materiales o equipos).

Por otro lado, la selección del proveedor de EA debe considerar el nivel de riesgo se evalúa según el sector en el que opere el laboratorio o la metodología empleada, por ejemplo: importancia y uso final del resultado (análisis forense o judicial), rotación del personal técnico, estabilidad de las muestras o de la técnica de medición, entre otros. Es de resaltar, que cuando se trata la primera participación es deseable seleccionar un E.A que permita seleccionar una sola ronda.

Es importante conocer cómo serán tratados los datos que resulten del ejercicio, las aproximaciones estadísticas y el estimador de desempeño que serán empleados para dicho análisis, puesto que al entender esto el laboratorio cuenta con otro criterio para establecer si su participación en un E.A es pertinente o no.

Por último, la frecuencia de la participación deberá ajustarse a los lineamientos de las organismos de acreditación y a la pertinencia de estas participaciones para el laboratorio, lo cual dependerá del número de servicios que preste, los resultados previamente obtenidos, la disponibilidad del EA, los costos, entre otros factores. La frecuencia de participación también se establece según las herramientas de aseguramiento de calidad que tenga, pero sobre todo las destinadas a establecer la ausencia de sesgo en las mediciones, por ejemplo: uso de MRC, empleo de diferentes técnicas para establecer el valor de la misma propiedad, análisis de muestras ciegas externas, entre otros.

Teniendo en cuenta lo anterior, en las siguientes secciones se desarrollan algunos de estos aspectos importantes para una adecuada selección de un E.A.

615

2. ALCANCE DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

616

617

618

Para entender el verdadero alcance de los Ensayos de Aptitud es necesario conocer el modo en que se organizan y las particularidades de cada etapa, por lo que a continuación se tratarán brevemente estos temas, con el propósito de ayudar en la formación de criterio para su selección.

619

620

621

622

623

624

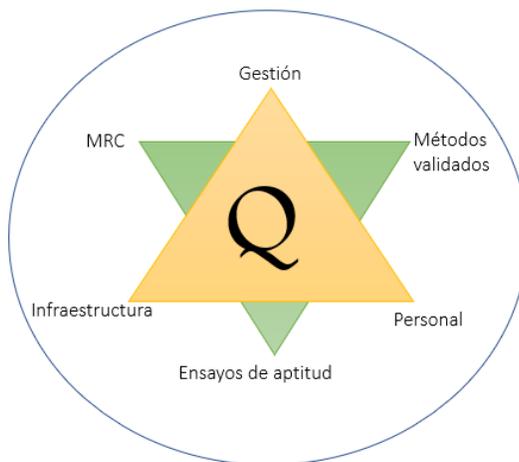
625

626

Un ensayo de aptitud pretende evaluar la competencia de un grupo de laboratorios participantes mediante el análisis estadístico de los resultados que éstos obtienen al medir un ítem de ensayo que será distribuido a todos. La participación en ensayos de aptitud es una parte fundamental del sistema de gestión de la calidad puesto que permite la evaluación externa, y en el caso en que el EA sea desarrollado con el empleo de un MRC, la evaluación del sesgo del laboratorio. Sin embargo, su uso por sí solo, desacoplado de un buen sistema de gestión de la calidad, carece de validez. En la Figura 2. 2, se muestran las partes complementarias que permiten el aseguramiento de la validez de los resultados y un adecuado sistema de gestión de la calidad [10].

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO



627

628 **Figura 2. Partes del sistema de gestión de la calidad (acreditado o certificado). Modificado de (2)**

629 Un E.A se divide en etapas, en una primera, el organizador del E.A distribuye un protocolo preliminar
630 a los participantes, este protocolo es un documento donde se definen los términos en los que se
631 realizará el E.A, es un documento explícito donde se mencionan todos los aspectos de cómo se llevara
632 a cabo el ejercicio, la descripción del IEA, la forma de obtención del valor de referencia de la propiedad
633 medida en el IEA, los métodos a emplear (si aplica), los criterios estadísticos para el análisis de los
634 resultados, los criterios técnicos generales, la distribución de los IEA, entre otros. Por lo anterior, el
635 laboratorio deberá leer y asegurarse de entender muy bien el protocolo y sus implicaciones, porque su
636 aceptación es fundamental para la participación y bajo esas condiciones se registrará el E.A.

637 Posteriormente, el organizador se encarga de preparar o contratar la preparación de los IEA. En los
638 ensayos químicos, es usual que se prepare un único *batch* del material de estudio que luego se divide
639 en submuestras (unidades) para enviar a los laboratorios. Generalmente, el material de referencia que
640 se convertirá en ítem de ensayo, ha sido estudiado previamente, sin embargo, es esencial que el
641 productor del IEA, estudie la homogeneidad y la estabilidad de la propiedad en el material a distribuir,
642 y que estos aspectos sean probados antes del envío del ítem. El estudio de la homogeneidad asegura
643 que no existe discriminación de componentes entre las unidades empacadas y por tanto que el material
644 que recibirán los laboratorios es comparable, y el estudio de la estabilidad, asegura que el material
645 permanece inalterado o que sus posibles alteraciones no afectan la propiedad caracterizada, durante
646 el tiempo de transporte del IEA y de almacenamiento en el plazo que dure el ejercicio de E.A. Esta
647 estabilidad se encuentra asegurada dentro de ciertas condiciones de temperatura, humedad y
648 siguiendo las sugerencias de manipulación y uso estipuladas por el productor.

649 El IEA se envía a los participantes bajo las condiciones que se establezcan para su preservación y es
650 responsabilidad del laboratorio receptor asegurar que esas condiciones se mantengan hasta que
651 realice la medición. Los resultados son reportados por cada laboratorio al organizador, empleando los
652 medios dispuestos para tal fin. El organizador deberá informar en el protocolo como protegerá la
653 confidencialidad de la información, generalmente esto se lleva a cabo mediante la codificación de los
654 participantes.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

655 El organizador realiza el análisis estadístico de los datos y comunica los resultados a cada laboratorio
656 mediante unos indicadores de desempeño predefinidos en el protocolo preliminar. Es importante
657 entender cómo se obtienen estos indicadores y su implicación en la calificación del desempeño. La
658 descripción de éstos se encuentra en el numeral 4 del capítulo I, y posteriormente se darán más
659 detalles de ellos. En general, los resultados deberían estar diagramados de tal forma que sean fáciles
660 de interpretar, adicionalmente, en el informe o reporte realizado por el organizador deberá existir un
661 espacio donde se presenten los datos crudos reportados por los laboratorios, de tal manera que los
662 participantes tengan la oportunidad de revisarlos y si existe algún error p.ej. de transcripción, solicitar
663 la revisión respectiva. En la Figura 2. 3, se muestra el esquema mediante el cual opera un ensayo de
664 aptitud.

665



666

667 **Figura 2. 3 Esquema de operación de un Ensayo de Aptitud, modificado de (3)**

668 Como se mencionó en la sección 3.3 del capítulo I. Los programas de E.A pueden clasificarse según
669 como se obtenga el valor de la propiedad asignada, también conocido como PTRV por sus siglas en
670 inglés (*Proficiency Test Reference Value*), al Ítem de Ensayo de Aptitud (IEA), este valor es muy
671 importante porque con él se realiza el primer cálculo encaminado a obtener la calificación del
672 desempeño, el sesgo. El sesgo se define como:

673

$$\text{Sesgo} = x - X \quad \text{Ecuación 1}$$

674 Donde x es el valor del resultado obtenido y X es el valor verdadero. En ausencia de la posibilidad de
675 encontrar X , existen diferentes métodos para obtener un estimado del valor verdadero \hat{X} o X_{pt} (PTRV):

676 A. El valor de la propiedad medida ha sido asignado previamente, generalmente, el material
677 candidato a IEA ha sido producido mediante adición de una cantidad conocida del analito a un
678 material base que no lo contiene (formulación). El material de referencia posee homogeneidad

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

679 y estabilidad probadas para el propósito. También puede ser un material de referencia que
680 contiene el analito naturalmente y puede ser o no certificado.

681
682 B. El valor de la propiedad medida se asigna teniendo en cuenta los valores obtenidos por un
683 grupo de laboratorios expertos o de referencia usando las mejores metodologías disponibles.

684
685 C. El valor de la propiedad medida se asigna teniendo en cuenta los valores reportados por todos
686 los participantes durante la ronda.

687 La modalidad C es la que resulta más económica, sin embargo tiene la desventaja de que la calidad
688 del PTRV dependerá de la calidad de las mediciones de los laboratorios participantes, por lo que, entre
689 mayor sea la dispersión de los valores resultantes de cada laboratorio, mayor será la incertidumbre del
690 valor asignado y el desempeño de los laboratorios será relativo [11]. En este sentido, el laboratorio
691 participante solo podrá obtener una idea de cómo esta su medición con respecto a la de los demás
692 laboratorios, pero no tiene información acerca del sesgo de su medición. Es importante tener clara la
693 modalidad de asignación del PTRV (X_{pt}) al IEA para la elección de un E.A, para mayor detalle revisar
694 sección 3.3 del capítulo I.

695 Por otro lado, la participación frecuente en E.A en las modalidades A y B, permite, no solo que un
696 laboratorio pruebe su desempeño mediante una referencia externa apropiada, sino la revisión de este
697 desempeño a través del tiempo, lo que hace posible la evaluación de los efectos, si los ha habido, que
698 han tenido los cambios ocurridos en el laboratorio y que puedan afectar la metodología, por ejemplo:
699 personal, equipos, consumibles, reactivos etc. También permite la comparación de su desempeño con
700 sus pares en un tiempo determinado, esto siempre y cuando el σ_{PT} , del que se hablará a continuación
701 permanezca constante.

702 Otro estimador fundamental, que determina los resultados del E.A es el σ_{PT} , este valor representa la
703 desviación estándar del E.A y puede obtenerse de varias formas:

- 704 a. Percepción, se define considerando cómo debería ser el desempeño esperado de los
705 laboratorios, es arbitrario.
706 b. De la variación actual en una ronda de participación después del retiro de datos anómalos o
707 mediante el uso de métodos robustos,
708 c. La σ_R del método normalizado
709 d. Un modelo de precisión esperada p.ej. Horwitz.
710 e. Precisión requerida definida por el propósito de la medición, conocida como σ_P .
711 f. Regulación.

712 La manera como se obtiene el σ_{PT} son determinantes en la utilidad del indicador de desempeño que lo
713 emplea. Las a y b son susceptibles de cambios en el tiempo y por ende los resultados no serán
714 comparables de ronda a ronda si este estimador ha cambiado. Adicionalmente, cuando se usa la
715 variación de la ronda actual para la obtención del σ_{PT} (opción b), existe un 95% de probabilidad de que
716 un laboratorio presente un resultado satisfactorio, por la misma definición estadística, por lo que solo
717 es posible la comparación del desempeño de los laboratorios entre sí y, al no existir una referencia
718 externa válida, tampoco se puede inferir si el desempeño es realmente útil para el propósito [12].
719

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

720 La opción de obtener el estimador según un modelo (opción d) presenta el inconveniente de que seguir
721 un modelo p.ej. Horwitz, puede no ser indicado en todos los casos, por ejemplo, está demostrado que
722 cuando se trabajan analitos a nivel de trazas, por debajo de 10 µg/ kg en fracción másica, la función
723 predice precisiones Inter laboratorio tan bajas ($RSD_R\% = 32$) que en la práctica podría estar en el límite
724 de detección y se podría dudar acerca de la presencia o ausencia del analito [13].
725

726 El estimador actualmente reconocido como el más adecuado [14] se define mediante el propósito de
727 la medición (opción e), definiendo el nivel de incertidumbre que se acepta como apropiado según el
728 sector donde se emplean los resultados, de tal forma que la incertidumbre sea suficientemente
729 pequeña para garantizar que las decisiones tomadas con base en los resultados sean raramente
730 incorrectas, pero no tan pequeña que aumente innecesariamente el costo de los análisis [15], en todo
731 caso, debe entenderse que este estimador no representa el desempeño de los laboratorios sino el
732 desempeño que deberían tener para ofrecer los servicios de medición a sus clientes con confianza.
733

734 Aunque es claro que el no participar en E.A representa mayor riesgo que no hacerlo, es esencial que
735 la participación en E.A sea complementaria al uso de otras herramientas de aseguramiento de la
736 calidad (Figura 2. 2), puesto que al entender el funcionamiento de un E.A, se hace evidente que existen
737 serias limitaciones en el alcance de la información obtenida de estos ejercicios, entre éstas pueden
738 mencionarse [16]:

- 739 1. La interpretación de los datos obtenidos del E.A está sujeta a una incertidumbre estadística y
740 algunas decisiones en el análisis de la información pueden ser arbitrarias.
741
- 742 2. Variación en la fiabilidad de la información recopilada en el E.A por prácticas inadecuadas de
743 algunos participantes, fuertemente presionados por la obtención de buenos resultados, como:
744
- 745 a. *Tratar el IEA de una manera radicalmente diferente de las muestras rutinarias, modificando*
 - 746 *factores del ensayo, como actitud hacia la muestra, calibración, preparación de soluciones*
 - 747 *entre otros que consideran que pueden ofrecer un mejor resultado de medición y*
 - 748 *Trabajar en conjunto con otros laboratorios para orientar su resultado.*
749
- 750 3. El alcance de la participación en E.A está limitado por los costos, de tal manera que,
751 generalmente solo algunas de las determinaciones realizadas por los laboratorios se someten
752 a evaluación por E.A. Generalmente, se selecciona un E.A cuyo desafío de medición se
753 considere representativo de los productos o las metodologías analíticas que realiza el
754 laboratorio de ensayo. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los resultados obtenidos no
755 son representativos del comportamiento del laboratorio en todo su portafolio de actividades.
756 Más adelante se expondrán alternativas para minimizar este problema de costos y ofertas.
757

758 El resultado de la participación en un E.A se verá reflejado en un criterio cuantitativo que permite juzgar
759 el ejercicio llamado *indicador de desempeño*. Existen múltiples indicadores de desempeño, de los
760 cuales, el proveedor del E.A selecciona cual empleará. Debido a su relevancia es importante conocer
761 cómo se obtienen matemáticamente y las implicaciones que tiene su selección para los participantes.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

762 En la sección 4 del Capítulo I, se encuentra una breve descripción de estos aspectos. No obstante, a
763 continuación, se describirán algunas consideraciones adicionales.

764

765 3. CONSIDERACIONES ACERCA DE INDICADORES DE DESEMPEÑO

766 Entre los indicadores más empleados, se destaca el *z score* (ecuación 2), que es la relación entre el
767 sesgo en la medición del laboratorio (ecuación 1) y el valor de la desviación estándar objetivo de los
768 resultados σ_{pt} . El *z-score* implica un resultado cuestionable por fuera del intervalo de ± 2 y demanda
769 una acción si se encuentra por fuera de ± 3 . Este indicador asume que la incertidumbre del valor
770 asignado x_{pt} es insignificante comparada con la incertidumbre del resultado del laboratorio
771 participante.

772

773
$$z_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \right) \text{ Ecuación 2}$$

774 Como puede observarse, la incertidumbre de medición de los laboratorios no se tiene en cuenta en
775 este indicador, lo que representa una limitación de su alcance, adicionalmente a que, como se
776 mencionó en el numeral 2 del presente capítulo, su comparabilidad entre rondas y entre ejercicios
777 diferentes de E.A, dependerá de los estimadores empleados, el valor asignado al IEA, x_{pt} , y la
778 desviación estándar objetivo, σ_{pt} . La dependencia del *Z score* de estos estimadores hace que en
779 algunos casos no sea tan representativo de buen desempeño como en otros, p.ej. una σ_{pt} laxa
780 ocultaría fácilmente un desempeño pobre. En otras palabras, el indicador es muy proclive a fallas desde
781 su definición, por lo que el participante podría estar sobreestimando o subestimando su desempeño
782 real, e incluso confrontando resultados no comparables entre rondas, si no tiene claridad acerca de los
783 estimadores empleados por el proveedor del E.A. El indicador *z-score* además permite que, con una
784 incertidumbre del laboratorio del doble de la σ_{pt} , el laboratorio aún tenga una probabilidad del 67% de
785 estar en el intervalo de ± 2 y un 83% de probabilidad de estar en ese mismo intervalo con un sesgo
786 equivalente a σ_{pt} , lo que hace dudar de su capacidad para demostrar competencia. En todo caso, se
787 reconoce que el *z score* es un buen indicador para la comparación del desempeño entre laboratorios
788 en una misma ronda o incluso en el tiempo, si se mantienen sus estimadores [17]–[19].

789 La interpretación de los *z score* debe hacerse con extrema precaución puesto que debe evitarse la
790 sobreestimación de su alcance. Por ejemplo, si el valor de referencia es asignado por un consenso en
791 el ensayo de aptitud, un laboratorio que obtiene en una ronda un valor de 0.4 y en la siguiente un valor
792 de 1.6, no debe asumir que su desempeño ha empeorado, esto puede ocasionarse por la variación
793 natural, por lo tanto tampoco es posible juzgar los laboratorios entre sí por sus resultados obtenidos
794 dentro del intervalo de aceptación [20].

795 El *z' score* (ecuación 3) se recomienda cuando la incertidumbre del valor asignado al IEA, $u^2(x_{pt})$, es
796 significativa para afectar considerablemente el indicador, esta situación se considera cuando $u^2(x_{pt}) <$
797 $0.3 \sigma_{pt}$. Sin embargo, el indicador será incapaz de diferenciar un desempeño deficiente de un valor
798 asignado al IEA que no satisface las condiciones por lo que debe evaluarse con precaución [19].

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

799

$$z'_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

800 El indicador zeta (zeta-score) se calcula mediante la ecuación 4, para emplearlo se requiere que los
801 laboratorios informen la incertidumbre de su resultado y que el IEA sea un material de referencia
802 certificado. Como puede observarse, el indicador aumenta cuando el numerador (sesgo del
803 participante) es muy grande o, cuando la incertidumbre estimada por el laboratorio es muy pequeña,
804 $u^2(x_i)$, así, la subestimación de ésta es penalizada, sin embargo, el laboratorio puede manipular el
805 indicador sobreestimando la incertidumbre lo que afectaría la objetividad del indicador.

806

$$\zeta_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

807 El estimador E_n o error normalizado, se obtiene mediante la ecuación 5 y emplea la misma ecuación
808 que el zeta score con la diferencia de que emplea las incertidumbres expandidas.

809

$$(E_n)_i = \left(\frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{pt})}} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

810 En general, aunque los indicadores zeta no incluyen la incertidumbre de los laboratorios y por tanto no
811 pueden considerarse perfectos, los indicadores que emplean las incertidumbres reportadas por los
812 laboratorios tampoco han sido exitosos, debido principalmente a los problemas asociados a su correcta
813 estimación, en algunos casos subestimada y en otros sobreestimada [21]. La IUPAC recomienda el
814 uso de z scores siempre aplicando el criterio de aptitud para el propósito a la hora de elegir el σ_{pt} , de
815 tal forma que un laboratorio puede conocer como esta su desempeño tomando en cuenta las
816 necesidades del sector donde se aplica la medición tal como se discutió en la sección anterior.

817

818 4. EQUIVALENCIA U HOMOLOGACION DE ENSAYOS DE APTITUD

819

820 En el universo químico, existen infinidad de mediciones de cantidad de sustancia en diferentes matrices
821 y productos, lo que deriva en la imposibilidad, en muchos casos, de encontrar un ensayo de aptitud
822 que coincida con las mediciones químicas realizadas por el laboratorio de ensayo. Por lo anterior, es
823 indispensable disponer de criterio para la selección de un ensayo de aptitud cuyo desafío de medición
824 se considere equivalente u homologable, es decir, por medio del cual, el laboratorio pueda tener una
825 noción del desempeño de sus métodos de medición y soportarlos ante los organismos de acreditación.
826 El objetivo de este punto es brindar una herramienta de ayuda en este proceso.

827 Para seleccionar un E.A que permita evaluar el desempeño de una metodología analítica de un
828 laboratorio, sin que necesariamente el ítem a evaluar sea idéntico a las muestras que el laboratorio
829 analiza rutinariamente, se plantean 3 preguntas que pueden ayudar a esquematizar el problema que
830 se quiere resolver:

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- a. ¿El material de referencia ofrecido en el E.A se comportará de manera similar que las muestras que analizo en mi laboratorio con mi método de medición?
- b. ¿Las diferencias entre el material de referencia del E.A y las muestras que usualmente analizo influirán significativamente en el resultado esperado de la medición?
- c. ¿Puedo evaluar mi método de medición con una muestra diferente, pero garantizando que la diferencia entre el resultado de mi medición y el valor asignado al MR del E.A se atribuye al sesgo de mi laboratorio y no a la diferencia entre la naturaleza de las muestras?

831

832 Detrás de la medición de uno o varios analitos químicos en una muestra, existe una cadena de eventos
833 como son: la definición del problema, el muestreo, el pretratamiento y el análisis, en cada uno de los
834 cuales existen factores que determinan el resultado de la medición y por tanto, deben evaluarse para
835 determinar la pertinencia en la participación en un E.A. Por ejemplo, si uno de los pasos decisivos de
836 un análisis es el pretratamiento de la muestra, como en el caso de la digestión de un cosmético para
837 la determinación de metales por absorción atómica, sería impropio participar de un E.A en el que la
838 matriz de la muestra sea acuosa. Tampoco sería procedente participar de un E.A de tetraciclinas en
839 miel de abejas si en el laboratorio de ensayo se validó una metodología para medir tetraciclinas en
840 carne. El nivel de concentración del analito también debe tomarse muy en cuenta, por ejemplo, es un
841 desafío diferente el medir colesterol en sangre que medir colesterol en leche bovina.

842 De lo anterior, es evidente la importancia de la naturaleza química de la matriz y del analito objeto de
843 análisis para verificar la equivalencia. Al seleccionar un ensayo de aptitud, el material de referencia
844 deberá ser similar a las muestras que se trabajan en el laboratorio, puesto que, de esta similitud, se
845 desprenderá que los errores cometidos en el análisis sean comparables y puedan ser detectados en
846 el resultado de la participación del ensayo de aptitud. La similitud del material, entendida como
847 semejanza en estado físico del material, la composición de la matriz, la concentración del analito de
848 interés, la forma como éste se enlaza a la matriz, y de ser viable, los posibles interferentes [22]

849 Podemos identificar una medición química cuantitativa en 3 componentes: la técnica de medición (ej.
850 Espectrofotometría, titulación potenciométrica), la propiedad medida (ej. Cadmio, acrilamida) y el
851 producto analizado (ej. Suelo, agua potable, maíz etc.). El Organismo Nacional de Acreditación de
852 Colombia-ONAC tiene agrupados los diferentes tipos de análisis químicos por sectores generales y
853 específicos, y dentro de ellos por familias de técnicas, propiedad medida y el tipo de producto donde
854 se hace la medición [23], de tal manera que, por ejemplo: en el sector específico de aguas y sedimentos
855 (C04), en el sector general de análisis fisicoquímicos (L16), se encuentran todos los analitos que
856 pueden analizarse por medio de los diferentes tipos de cromatografía (líquida, gaseosa, iónica etc.)
857 como son: órgano clorados, órgano fosforados, PCBs, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos,
858 compuestos orgánicos volátiles, BTEX, aniones y carbamatos. Esta clasificación es útil como una
859 aproximación para definir los grupos de mediciones que se realizan en el laboratorio de ensayo.

860 Las técnicas de medición que se emplean para el análisis de una propiedad química (analito) por lo
861 general exigen unos requisitos en la preparación de las muestras (previo a su análisis), y para
862 cumplirlos, se debe tener en cuenta la matriz de la muestra, entre más compleja sea, es posible que
863 se deban tener más pasos de extracción, limpieza por técnicas como extracción en fase sólida(EFS),

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

864 micro EFS, líquido-líquido, sólido-líquido, digestión, espacio de cabeza, concentración, dilución, entre
865 otras. A continuación, se exponen dos ejemplos para las cromatografías de líquidos y gaseosa.

866 Cuando deseo analizar un compuesto como vitamina D de una matriz altamente grasa, como el
867 aguacate o como una mantequilla, debo retirar la mayor cantidad de grasa posible antes de poder
868 cuantificarla mediante cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa. Por otro lado, en el
869 análisis por cromatografía de gases, la muestra a inyectar no debe contener compuestos no volátiles,
870 termosensibles o de alto peso molecular (< 300 uma), porque estos pueden contaminar el sistema, de
871 tal forma que el pretratamiento de la muestra usualmente involucra la extracción de los analitos volátiles
872 mediante solventes orgánicos de bajos pesos moleculares, muestreo en head space y/o micro
873 extracción en fase sólida. Visto de esta manera, la técnica de medición y la matriz de la muestra definen
874 en gran medida la metodología de análisis.

875 El primer reto es entonces, agrupar los análisis que se realizan en el laboratorio de ensayo con el fin
876 de determinar cuáles son equivalentes u homologables entre sí, y formar grupos, lo que será muy útil
877 puesto que el laboratorio de ensayo deberá buscar un E.A para cada grupo y no para cada análisis
878 que realiza, de tal forma que los resultados de la participación en el E.A serán extensibles a los análisis
879 que pertenezcan al grupo. El organismo de acreditación europeo sugiere definir estos grupos de
880 análisis y los llama *subdisciplinas*.

881 Lo primero que se debe tener en cuenta para definir las subdisciplinas es que los análisis que se
882 realicen con el mismo método normalizado ó estándar (ISO, AOAC, etc) pertenecen a la misma
883 subdisciplina.

884 Cuando se tienen métodos de análisis desarrollados y validados en el laboratorio habrá que revisar
885 detenidamente las particularidades químicas de la matriz, del analito, su intervalo de concentración y
886 el desempeño del método como tal. A continuación, se presenta una propuesta para la definición y
887 clasificación de matrices y analitos orgánicos e inorgánicos.

888 Ante la gran cantidad de matrices posibles, se muestra a continuación una clasificación útil [24] según
889 sus características:

- 890 1. Matrices líquidas de baja interferencia (bebidas, aguas residuales etc.), soluciones de
891 calibración orgánicas o acuosas
- 892 2. Materiales clínicos (suero, orina, plasma, etc.)
- 893 3. Matrices alimenticias (figura 3. Subclasificadas según el triángulo de composición, de acuerdo
894 a su porcentaje de grasas, carbohidratos o proteínas en: > 60% grasa, > 60% proteína, > 60%
895 carbohidratos, ningún componente > 60 %) [25]
- 896 4. Matrices Abióticas (suelos, lodos, otros como plásticos, polímeros, cosméticos)
- 897

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

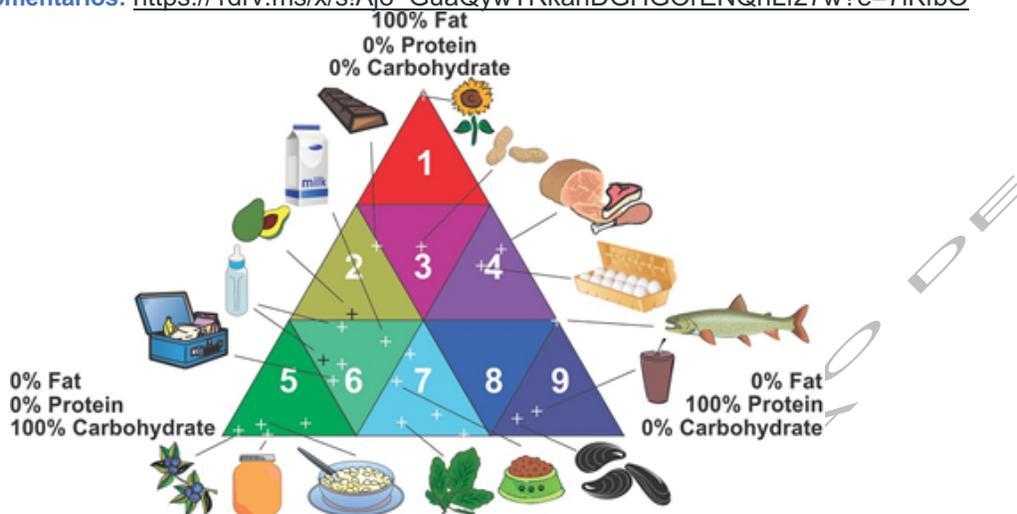


Figura 3. Triángulo de matrices alimentarias AOAC [25]. Tomado de [26]

898

899

900 En cuanto a la propiedad medida (el analito de interés) la primera clasificación es su naturaleza
 901 química: orgánica, inorgánica o mixta. En el caso de los compuestos orgánicos, es importante su
 902 tamaño molecular y su polaridad, puesto que son propiedades que determinan diferencias significativas
 903 en los procedimientos de preparación de muestra, extracción, limpieza y análisis [24]. En el primer
 904 caso, se separan las moléculas de tamaños mayores a 500 uma (macromoléculas) de las de inferior
 905 peso molecular. En estas últimas, se pueden diferenciar, además, las polares ($pK_{ow} > -2$) de las no
 906 polares ($pK_{ow} < -2$).

907 A continuación, se proponen unos ejemplos de análisis de compuestos orgánicos en diferentes
 908 matrices y se ubican dentro de una tabla de clasificación (tabla 1) con los conceptos mencionados
 909 anteriormente. La Tabla 2.1, permite ubicar en un paréntesis el nivel de concentración en que se
 910 presenta el analito. En principio los análisis que se clasifiquen en la misma celda pueden considerarse
 911 equivalentes

- 912 a. Contenido de vitaminas B6, B3 y B2 en cereales
- 913 b. Contenido de α -tocoferol y retinoides en pescado
- 914 c. Contenido de α -tocoferol y retinoides en leche en polvo
- 915 d. Perfil lipídico en aceites (coco, palma)
- 916 e. Acrilamida en panes, panela
- 917 f. Metanol en bebidas alcohólicas
- 918 g. Ácido benzoico y ácido sórbico en jugos
- 919 h. Cloranfenicol en productos cárnicos
- 920 i. Cafeína en bebidas
- 921 j. Trihalometanos en aguas crudas y tratadas
- 922 k. BTEX en aguas
- 923 l. PHA en aguas crudas y tratadas
- 924 m. PHA en suelos
- 925 n. Colesterol en suero sanguíneo
- 926 o. Colesterol en lácteos
- 927 p. Perfil lipídico en productos cárnicos

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 928 q. Zearalenona en solución de acetonitrilo
- 929 r. Colorante verde malaquita en pescado
- 930 s. PCB en lodos y suelos
- 931
- 932

Análito/ Matriz		matrices líquidas de baja interferencia		Materiales clínicos	Matrices alimenticias				
		acuosas	orgánicas		>60% grasa	>60% proteína	>60% carbohidratos	Mixto	Abióticas
moléculas (<500 uma)	polar (pKow > -2)	f g i j		r		r	a e	h	
	no polar (pKow < -2)	k l	q	n	d	b	c o	p	q m s

Entre paréntesis puede agregar el nivel de concentración:

- I. > 1 g/kg; < 1 kg/kg [> %]
- II. > 1 mg/kg; < 1 g/kg [% <, > ppm]
- III. > 1 µg/kg; < 1 mg/kg [ppm <, > ppb]
- IV. < 1 µg/kg [ppb <]

933 **Tabla 2. 1. Ejemplo de clasificación por matriz para analitos orgánicos de bajo peso molecular (<500**
934 **uma).**

935 Entre los analitos inorgánicos, existen sustancias elementales y compuestos de naturaleza mixta como
936 los organometálicos. En el caso de sustancias elementales, es necesario tomar en cuenta su ubicación
937 en la tabla periódica para entender sus propiedades químicas y, por tanto, establecer similitudes en
938 los análisis, adicionalmente los desafíos que ofrecen las interferencias son diferentes a los que se
939 presentan en la química orgánica. Por ejemplo, si son matrices con altos contenidos de sílice, sales o
940 compuestos orgánicos, así como, si son metales cuya disolución sea difícil. A continuación algunos
941 ejemplos y una tabla propuesta (tabla 2) para su clasificación según su grupo y los tipos de matriz [27].

- 942 a. Elementos en agua de mar (Pb, Hg, Ni, Zn, As, Cd, Cu)
- 943 b. Elementos traza en agua potable (As, B, Cd, Ca, Cr, Hg, Mo)
- 944 c. Calcio en suero humano
- 945 d. Selenio en harina de trigo
- 946 e. Impurezas en alúmina en polvo (Fe, Mg, Si)
- 947 f. Mercurio total en suelo
- 948 g. Ca en arcillas
- 949 h. Halógenos en productos domésticos
- 950 i. Nitrógeno en leche en polvo
- 951 j. Elementos traza en biodiesel (Na, Ca, K, Mg, P)
- 952

Análito	Acuosas	Alto contenido de sílice (suelos, sedimentos, plantas)	Alto contenido de sales (Agua de mar, orina)	Alto contenido de orgánicos (alimentos, sangre, cosméticos)	Metales difíciles de disolver	Matrices altamente volátiles
---------	---------	--	--	---	-------------------------------	------------------------------

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Grupo I (alcalinos y alcalinotérreos) Li, Na, K, Ca, Mg, Be, Rb, Sr, Ba	b	g		d	e	j
Elementos de transición Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ag, Cd, Ta, W, Au, Hg, Al, Ga, In, Tl, Pb, Po	b	f	a		e	
Elementos del grupo del platino Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt						
Metaloides, semimetales B, Si, Ge, As, Sb, Te, Se	b		a	d	e	
No metales P, N, S, C, O				i		j
Halógenos (F, Cl, Br, I)	h					
Tierras raras (lantánidos y actínidos)						

Nivel bajo >50µg/Kg

Nivel alto <50µg/Kg

953 **Tabla 2. 2. Ejemplo de clasificación por matriz para analitos inorgánicos.**

954 En los anteriores ejemplos de clasificación de análisis orgánicos e inorgánicos en diferentes matrices
955 puede notarse que los que se encuentren clasificados en la misma celda y tienen un nivel de
956 concentración en el mismo intervalo se consideran equivalentes y en principio pertenecen a la misma
957 subdisciplina, sin embargo, es importante tomar en cuenta que, aunque esto se cumpla, es la
958 información de la validación de los métodos la que al final me indica que esta equivalencia existe. Por
959 ejemplo, si los analitos son comparables y la matriz también, pero el comportamiento químico de los
960 analitos es diferente frente a las variaciones del método, probablemente sea mejor ubicarlos en dos
961 categorías distintas.

962 Para aclarar el panorama se presentará un ejemplo tomado del organismo de acreditación europea
963 que pretenden facilitar el proceso de definición de subdisciplinas dentro del laboratorio de ensayo
964 químico [28].

965 El laboratorio de ensayo *Chemassay*, realiza análisis ambientales y desea acreditar las siguientes
966 mediciones:

- 967 ● Bifenilos policlorados (PCB) por GC-MS en suelos y lodos
- 968 ● Hidrocarburospoliaromáticos (PHA) por GC-MS en suelos y lodos
- 969 ● Compuestos Orgánicos volátiles (VOC) por Purga y trampa- GC-MS en aguas
- 970 ● Elementos tóxicos por ICP-MS en suelos, lodos y aguas

971
972 Para definir si existen subdisciplinas, lo primero es precisar si se emplea un método normalizado para
973 la medición. En este caso, para la medición de pH, a pesar de que se mide en matrices particularmente

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

974 diferentes, se emplea el mismo método ISO, por lo tanto, estas 3 mediciones se consideran una sola
975 subdisciplina, las demás mediciones que lleva a cabo el laboratorio se realizan mediante un método *in*
976 *house*.
977

Compuestos volátiles orgánicos (VOC) en suelos y lodos

Las mediciones de VOC se realizan en una misma matriz, agua, y se emplea el mismo método validado *in house* de purga y trampa. Sin embargo, en este caso es fundamental observar el comportamiento de los diferentes analitos a medir al realizar la validación del método, si estos se comportan de manera similar ante variaciones en la metodología podría considerarse que son una misma subdisciplina, pero si variaciones en el análisis afectan de manera ostensible el resultado de la medición de uno(s) pero no de otro(s), no deberían estar en la misma subdisciplina, a menos que los parámetros que afectan la medición estén muy bien identificados y controlados por el laboratorio.

En este caso, supongamos que el laboratorio define que los diferentes VOC que analiza se comportan similarmente y que los parámetros que afectan la medición se encuentran muy bien controlados, por tanto, decide que están en una misma subdisciplina.

978
979

PCB y PHA en suelos y lodos

El laboratorio los mide por la misma técnica, usando un método *in house* y en las mismas matrices, sin embargo, después de evaluar la validación, el laboratorio establece que definitivamente PCB y PAH se ven afectados de diferentes maneras por variaciones en la metodología y, por lo tanto, un desempeño aceptable en un E.A para la medición de PCB no implica lo mismo para PAH y viceversa. Por lo tanto, el laboratorio decide no unirlos en una misma subdisciplina

980
981

Elementos tóxicos por ICP-MS

Debido a que la preparación de la muestra de agua es claramente diferente de la empleada para suelos y lodos, como se evidenció en la tabla de clasificación de matrices para analitos inorgánicos (Tabla 2. 2) y, debido a la implicación de esto en el análisis se definen dos disciplinas, una para aguas y otra para suelos y lodos.

982 De este ejercicio el laboratorio del ejemplo definió 5 subdisciplinas con lo que agrupa eficientemente
983 las mediciones para las que debe buscar ensayos de aptitud y demostrar la validez de todas sus
984 mediciones a través de éstas.
985

986 Una herramienta útil que presenta la guía *Eurachem* [29] para la selección, uso e interpretación de
987 ensayos de aptitud, es una tabla ejemplo (Tabla 2. 3), en la que es posible evaluar la relevancia de los
988 diferentes aspectos y así valorar, si un E.A es relevante para el laboratorio de ensayo. Para este caso
989 se presenta el ejemplo de un laboratorio que analiza algunos metales en comida para gatos y pretende
990 participar en un ensayo de aptitud de metales en trazas en comida para animales. La elaboración y
991 uso de esta tabla puede realizarse para una metodología de cada subdisciplina que se quiera acreditar,
992 aprovechando los conceptos de equivalencia en temas de matriz, analitos y técnicas de medición que
993 se expusieron con anterioridad.
994
995

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

Analisis	Elementos traza en comida para animales
Ensayo de aptitud	Metales en comida para animales (organiza: UP, Paises bajos)

Situación en el laboratorio	Situación en el E.A	Son las diferencias aceptables?
Compuesto(s) analizado(s) usualmente	Compuesto(s) ofrecido(s) en el ítem	Si
<i>Cu, Ag, Hg</i>	<i>Ag, Al, Mg, Hg, Zn</i>	
Matriz de trabajo usual	Matriz del ítem de ensayo	Si
<i>Comida para gatos</i>	<i>Comida para animales</i>	
Intervalo de concentración usual	Intervalo de concentración del ítem	Si
<i>0-200mg/kg</i>	<i>50-500 mg/kg</i>	
Método empleado	Método estipulado (si aplica)	Si
<i>Solubilización ácida de cenizas</i>	<i>Ninguno</i>	
Tipo de laboratorio	Tipo de laboratorios a los que se dirige el EA	Si
<i>Productor de comida para animales</i>	<i>Todo tipo de laboratorios de ensayo nacionales</i>	
Pueden adicionarse otros aspectos que el laboratorio considere		
Conclusión final: ¿E.A es relevante?		Si / No

996

997

998

Tabla 2. 3. Matriz para la evaluación de la relevancia de la participación en un Ensayo de Aptitud con base en la equivalencia del IEA.

999

1000

5. FRECUENCIA DE PARTICIPACIÓN

1001

1002

1003

1004

1005

1006

1007

1008

1009

1010

1011

1012

La frecuencia de participación corresponde a que tan seguido un laboratorio deberá participar en un E.A para una determinada subdisciplina (ver numeral 41, definición de subdisciplinas). Dependiendo del sector donde se realicen los ensayos, la frecuencia en la participación varía ostensiblemente, ILAC recomienda una participación para la obtención de la acreditación y de ahí en adelante, una al menos cada 4 años, no obstante, en muchos casos es evidente la necesidad de una frecuencia de participación mucho mayor, de incluso varias veces al año [30]. La determinación de la frecuencia de participación deberá ser establecida por el laboratorio, convertirse en parte fundamental de la política de calidad del laboratorio y justificarse ante el ente acreditador. Esta frecuencia puede ser determinada con base en un análisis detallado de algunos factores que se esquematizan en la figura 4 [28], [31]–[33].

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO



Uso de herramientas alternativas de aseguramiento de calidad enfocadas al sesgo de la medición: uso regular de MRC, uso de técnicas independientes en la obtención de resultados.



Volumen, cantidad y dificultad de ensayos desarrollados



Personal (nivel de experiencia, conocimiento, entrenamiento y rotación)



Limitaciones de la metodología, estabilidad de la técnica de medición, presencia de interferentes



Requerimientos de la legislación (de existir)



Uso final de los datos de la medición, relevancia en la toma de decisiones e implicaciones que requieren alto nivel de seguridad p.ej. seguridad alimentaria, análisis forense, toxicológico, etc.



Políticas de los organismos de acreditación

1013

1014 **Tabla 2. 4. Algunos aspectos útiles en la evaluación para el establecimiento de la frecuencia de**
1015 **participación en E.A por laboratorios de ensayo.**

1016

1017 6. DISPONIBILIDAD DE LOS ENSAYOS DE APTITUD

1018 Aunque la disponibilidad de E.A se ha incrementado con el tiempo, es claro que hay un déficit de
1019 proveedores de estos servicios, sobre todo en países en vías en desarrollo, siendo claro además, que
1020 existen necesidades para el análisis de productos alimentarios particulares de determinadas regiones,
1021 que los proveedores internacionales no pueden suplir [31]. La siguiente tabla, tiene como objetivo
1022 facilitar la búsqueda por parte de los laboratorios de sus ensayos de aptitud.

1023

<i>¿ Quienes?</i>	<i>¿ Dónde buscar?</i>	<i>Recomendación</i>
Proveedores de Ensayos de Aptitud acreditados por ONAC	https://onac.org.co/	Buscar dentro del directorio de laboratorios acreditados
Organismos de acreditación que acreditan ensayos de aptitud	En la página web de cada organismo	ONAC tiene una compilación de estos organismos, la cual esta disponible aquí .
Instituto Nacional de Metrología	www.inm.gov.co	Buscar dentro del servicio de ensayos de aptitud.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

<p>Institutos Nacionales de Metrología de otros países</p>	<p>https://www.bipm.org/kcdb/</p>	<p>En la página web del BIPM buscar institutos que realicen diseminación de la trazabilidad metrológica a través de ensayos de aptitud</p> <p>ONAC tiene una lista de algunos Institutos Nacionales de Metrología que son proveedores de ensayos de aptitud, la cual puede ser consultada aquí.</p>
<p>Proveedores internacionales</p>	<p>https://www.eptis.org/</p>	<p>Es una base de datos internacional que contiene información acerca de los programas de ensayos de aptitud. Sin embargo, es importante confirmar en la página del organismos acreditador que el ensayo de aptitud se encuentra acreditado o dentro del alcance de la acreditación</p>

1024

1025 En el caso puntual de Colombia, el Decreto Único Reglamentario del Sector Industria, Comercio y
 1026 Turismo – DURCIT (Decreto No. 1595 de 2015) emitido por el Ministerio de Comercio, Industria y
 1027 Turismo, estableció quienes son los proveedores de los servicios de ensayos de aptitud/comparación
 1028 interlaboratorios, los cuales corresponden a :

- 1029 - Los institutos nacionales de metrología, como laboratorios primarios de otros países que sean
 1030 firmantes del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo — MRA- en el ámbito del Comité Internacional
 1031 de Pesas y Medidas – CIPM- de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas – BIPM.
- 1032 - Los organismos proveedores legalmente constituidos y que demuestren su competencia
 1033 técnica mediante un certificado de acreditación vigente con la norma ISO/IEC 17043 (NTC-
 1034 ISO/IEC 17043) o la que la modifique, sustituya o adicione y que su alcance cubra el servicio
 1035 ofrecido.
- 1036 - Las organizaciones internacionales reconocidas de desarrollo de estándares internacionales
 1037 que ofrezcan servicios de ensayos de aptitud/comparación interlaboratorios y las
 1038 organizaciones que ofrezcan servicios de ensayos de aptitud/comparación interlaboratorios
 1039 aceptadas por el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia, siempre y cuando no exista
 1040 ningún proveedor de ensayos de aptitud/comparación interlaboratorios acreditado con la norma

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1041 ISO/IEC 17043 (NTC-ISO/IEC 17043) a nivel nacional o internacional que su alcance cubra el
1042 servicio requerido.
1043 - El Instituto Nacional de Metrología de Colombia-INM.
1044 Cuando definitivamente no es posible encontrar un esquema relevante puede optarse por participar en
1045 alguno que permita evaluar las técnicas analíticas o parte de la metodología siempre justificando esta
1046 alternativa [10].
1047

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA DOCUMENTO DE

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1048

1049

- 1050 1. EEE-PT WG. Eurachem guide: selection, use and interpretation of proficiency testing (PT)
1051 schemes [Internet]. 2nd ed. Mann, Ian; Brookman B, editor. 2011. Available from:
1052 https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Eurachem_PT_Guide_2011.pdf
- 1053 2. Eurachem Nederland PTS group. Eurachem guide: Selection, use and interpretation of
1054 proficiency testing (PT) schemes by laboratories-2000. 1.0. Boley N, editor. 2000.
- 1055 3. Sorbo A, Ciprotti M, Colabucci A, D'Amato M, Gregorio M Di, Luswergh GF, et al. Proficiency
1056 testing as a tool to assess quality of data: the experience of the EU Reference Laboratory for
1057 chemical elements in food of animal origin. Pure Appl Chem [Internet]. 2020;92(3):383–90. Available
1058 from: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/92/3/article-p383.xml>
- 1059 4. Wong SK. Evaluation of the use of consensus values in proficiency testing programmes.
1060 Accred Qual Assur [Internet]. 2005;10(8):409–14. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0029-0>
- 1062 5. Analytical Methods Committee. Understanding and acting on scores obtained in proficiency
1063 testing schemes. Anal Methods Comm Tech Br. 2002;(11):4 pp.
- 1064 6. Thompson M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in
1065 relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. 2000;385–6.
- 1066 7. Thompson M, Ellison S, Wood R. The International Harmonized Protocol for the Proficiency
1067 Testing of Analytical Chemistry Laboratories: (IUPAC Technical Report). Pure Appl Chem - PURE
1068 APPL CHEM. 2006 Jan 31;78:145–96.
- 1069 8. Fearn T, Fisher SA, Thompson M, Ellison SLR. A decision theory approach to fitness for
1070 purpose in analytical measurement. Analyst [Internet]. 2002;127(6):818–24. Available from:
1071 <http://dx.doi.org/10.1039/B111465D>
- 1072 9. RSC Analytical Methods Committee. Proficiency testing of analytical laboratories: organization
1073 and statistical assessment. Analyst [Internet]. 1992;117(1):97–104. Available from:
1074 <http://dx.doi.org/10.1039/AN9921700097>
- 1075 10. Kisets D. Performance indication improvement for a proficiency testing. Accred Qual Assur
1076 [Internet]. 2006;10(9):461–5. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0021-8>
- 1077 11. Hund E, Massart DL, Smeyers-Verbeke J. Inter-laboratory studies in analytical chemistry. Anal
1078 Chim Acta [Internet]. 2000;423(2):145–65. Available from:
1079 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000011156>
- 1080 12. Committee AM, No A. Z -Scores and other scores in chemical proficiency testing - Their
1081 meanings, and some common misconceptions. Anal Methods [Internet]. 2016;8(28):5553–5. Available
1082 from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6AY90078J>

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1083 13. Analytical Methods Committee. What is proficiency testing? Guide for end-users of chemical
1084 data. R Soc Chem. 2010;7(2):1–2.
- 1085 14. Mäkinen I. Use of uncertainty estimates as reported by participants in proficiency testing for
1086 the evaluation of their results: pros and cons. Accred Qual Assur [Internet]. 2009;14(1):35–41.
1087 Available from: <https://doi.org/10.1007/s00769-008-0462-y>
- 1088 15. Maier EA, Quevauviller P, Griepink B. Interlaboratory studies as a tool for many purposes:
1089 proficiency testing, learning exercises, quality control and certification of matrix materials. Anal Chim
1090 Acta [Internet]. 1993;283(1):590–9. Available from:
1091 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709385272L>
- 1092 16. ONAC. POLITICA PARA LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD (EA) EN
1093 LABORATORIOS CEA-3.0-04 (Antes CEA-04) Versión 03 NIVEL 1: 3.0 PRESTACIÓN DEL
1094 SERVICIO. Vol. 04. 2018.
- 1095 17. Document G. CCQM ORGANIC ANALYSIS WORKING GROUP (OAWG) Practices and
1096 Guidelines Document Contents. 2018;1–26.
- 1097 18. Wolf WR, Andrews KW. A system for defining reference materials applicable to all food
1098 matrices. Fresenius J Anal Chem. 1995;352(1–2):73–6.
- 1099 19. Measurements and Standards to Support Nutrition Labeling _ NIST [Internet]. Available from:
1100 <https://www.nist.gov/programs-projects/measurements-and-standards-support-nutrition-labeling>
- 1101 20. Fisicaro P, Infante HG. The new IAWG CC approach : objectives. 2019.
- 1102 21. European Accreditation Commity. EA-4 / 18 INF : 2010 Guidance on the level and frequency
1103 of proficiency expression testing participation. 2010;(June):15.
- 1104 22. Örnemark U, Fostel H, Straub R, van de Kreeke J. Policies, requirements and surveys
1105 concerning frequency for participation in proficiency testing schemes. Accred Qual Assur [Internet].
1106 2004;9(11):729–32. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00769-004-0858-2>
- 1107 23. Brookman B, Butler O, Ciaralli L, Horsky M, Laurent C, Noblett T, et al. Proficiency testing in
1108 analytical chemistry, microbiology and laboratory medicine: discussions on current practice and future
1109 directions. Accred Qual Assur [Internet]. 2019;24(1):93–101. Available from:
1110 <https://doi.org/10.1007/s00769-018-1343-7>
- 1111 24. Brookman B, Evans S, Ellison S, Boley N, Schmidt A, Berkel E Van, et al. Proficiency testing
1112 in analytical chemistry , microbiology and laboratory medicine : working group discussions on current
1113 practice and future directions. Accred Qual Assur. 2004;635–41.
- 1114 25. Eurachem's Proficiency Testing Working Group. Proficiency testing – How much and how
1115 often ? 1st ed. 2016. 1–2 p.
- 1116
- 1117

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1118

1119

1120

1121

1122

1123

III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y MEJORA DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1124

1. GENERALIDADES EN EL ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y MEJORA DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN

1125

1126

1127 La información de los resultados recibidos de la participación de EA proporciona a los laboratorios una
1128 confirmación del desempeño satisfactorio o una indicación de que hay problemas potenciales que se
1129 deben mejorar. Al mismo tiempo, la participación en los esquemas de EA no solo proporciona
1130 información sobre el rendimiento del procedimiento analítico, sino también respecto a aspectos del
1131 sistema de gestión, como el tratamiento de la muestra, el tratamiento de los datos, el informe de
1132 resultados, entre otros.

1133 Dada la importancia de los resultados de los EA, el presente capítulo tiene por objetivo guiar a los
1134 laboratorios en la interpretación y análisis de los resultados de los EA, así como las tomas de acciones
1135 relacionadas a un resultado no satisfactorio o un bajo rendimiento. Para ello, en las secciones del
1136 capítulo se abordan temas relacionados a la revisión e interpretación de los resultados en los diferentes
1137 esquemas de EA, se relaciona como abordar una investigación para establecer la causa de resultados
1138 no satisfactorios, indicando las posibles fuentes de error que se pueden presentar, para establecer
1139 actividades de mejora. Finalmente se hablará del análisis de los resultados derivados de múltiples EA.

1140

2. REVISIÓN DE LOS RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

1141

1142

1143 La participación en un EA tiene un valor limitado salvo que el laboratorio aproveche su evaluación de
1144 desempeño y la información que se proporciona en el informe. Es importante que el laboratorio no solo
1145 reconozca el desempeño obtenido, sino que evalúe e interprete los resultados, evitando
1146 interpretaciones erróneas o excesivas. Esta evaluación debe hacerse después de cada ronda, y para
1147 esquemas continuos se debe hacer a lo largo del tiempo.

1148 Existen algunos puntos básicos sobre la interpretación de los resultados de los EA, ya que estos
1149 ensayos no solo se tratan de "aprobar" o "fallar" una medición; sino de aprender de los resultados.
1150 Cuando un laboratorio recibe un informe de EA, primero observa los puntajes de desempeño
1151 calculados por el proveedor del EA, con respecto a su laboratorio. Cuando se encuentra un mal
1152 resultado y se corrobora que el dato del valor reportado por parte del laboratorio es correcto, la
1153 justificación habitual es que el bajo desempeño ha sido un incidente, posiblemente un error humano,
1154 o no se puede identificar. Como resultado, no se toman más medidas, rechazando así una oportunidad
1155 para mejorar la calidad de los resultados del laboratorio.

1156 La información del desempeño debe tomarse con cuidado. Se puede dar el caso de un resultado
1157 satisfactorio en una ronda para un laboratorio, donde todos los participantes tienen un desempeño
1158 satisfactorio, pero la desviación estándar para la evaluación de aptitud podría ser demasiado grande,
1159 y el resultado no necesariamente indica un alto nivel de competencia por parte del laboratorio.
1160 Tampoco, un desempeño insatisfactorio en una ronda indica que el laboratorio no es competente, ya
1161 que este resultado necesita ser estudiado para tomar acciones y no repetirlo. No obstante, el bajo

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1162 rendimiento constante indica problemas importantes con el proceso de medición del laboratorio y
1163 cuando esto ocurre, se deben tomar acciones que resuelvan los problemas para poder continuar
1164 ofreciendo esa medición adecuadamente.

1165 Como el laboratorio debe utilizar métodos validados junto con controles de calidad internos, que
1166 aseguran la validez de los resultados de medición, cualquier rendimiento deficiente debe tomarse en
1167 serio, ya que indica que hay un problema en el procedimiento de medición.

1168 La interpretación del desempeño en los EA concierne a todos los niveles de gestión del laboratorio,
1169 desde el operador hasta la alta dirección. El personal responsable de la medición puede estar
1170 familiarizado con el funcionamiento del esquema del EA y normalmente debería proceder con la
1171 evaluación inicial de los resultados. Es posible que la alta gerencia no siempre esté familiarizada con
1172 el rendimiento del EA, y es recomendable que obtengan un nivel adecuado de comprensión de los
1173 resultados.

1174 **2.1 Revisión de los resultados por ronda de EA**

1175 Los resultados de cada ronda de un EA deben evaluarse utilizando toda la información disponible en
1176 el informe, independientemente del rendimiento obtenido, ya que un resultado satisfactorio no
1177 necesariamente significa un buen desempeño. Además, el desempeño insatisfactorio en el contexto
1178 de una ronda donde la mayoría de los participantes se desempeñó a un nivel satisfactorio debe
1179 contrastarse con el desempeño insatisfactorio donde un número significativo de participantes tuvo un
1180 desempeño insatisfactorio. Ambas situaciones deben considerarse seriamente, ya que estas indican
1181 problemas relacionados con el proceso de medición.

1182 Como parte de la revisión de los resultados, el personal del laboratorio siempre debe verificar que los
1183 datos usados en el informe del EA sean los presentados por el laboratorio y, en particular, si el sistema
1184 de calificación de desempeño utilizado en el esquema se entiende claramente y es adecuado para el
1185 propósito establecido. Si es necesario, se debe contactar al proveedor del ensayo de aptitud para evitar
1186 cualquier interpretación errónea del rendimiento.

1187 Si se justifica, el laboratorio puede optar por recalcular su puntaje de rendimiento, utilizando una
1188 desviación estándar más adecuada para la evaluación de aptitud (ver numeral 5 capítulo I).

1189 Si después de una investigación exhaustiva, el laboratorio concluye que el resultado es realmente
1190 insatisfactorio, entonces se deben iniciar acciones de mejora.

1191 Los resultados de la participación en el ensayo de aptitud también se pueden utilizar para verificar la
1192 validez de la incertidumbre de medición del laboratorio.

1193

1194 **2.2 Monitoreo del rendimiento de los EA a lo largo del tiempo**

1195 Después de una evaluación de los resultados de una sola ronda, se debe hacer un seguimiento del
1196 rendimiento del EA a lo largo del tiempo, la base de la evaluación debe ser consistente de una ronda
1197 a otra de modo que los puntajes en rondas sucesivas sean comparables. Solo de esta manera puede

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1198 un participante ver tendencias a largo plazo en su desempeño y poder identificar posibles problemas
1199 relacionados con la imprecisión, el error sistemático o el error humano.

1200 Para monitorear el desempeño del laboratorio a lo largo de los EA, es muy útil una gráfica que relacione
1201 los puntajes de desempeño y las rondas. A menudo, esto lo proporciona el proveedor de EA en el
1202 informe, o el participante puede hacerlo. Este enfoque permite resaltar resultados inusuales o
1203 inesperados, además de ayudar a identificar tendencias. Normalmente se esperaría que los
1204 procedimientos de control de calidad interno del laboratorio identifiquen tendencias asociadas con la
1205 medición, calibración instrumental, mantenimiento instrumental, uso de reactivos, entre otros. Por lo
1206 tanto, el monitoreo del desempeño del EA a lo largo del tiempo actúa como un sistema complementario.

1207 Para decidir si el rendimiento mejora o disminuye con el tiempo, los datos de las rondas continuas
1208 deben ser comparables. Sin embargo, el conjunto de datos de la misma medición de dos rondas
1209 diferentes puede tener una desviación estándar diferente para la evaluación de aptitud y, por lo tanto,
1210 los puntajes de rendimiento se calculan de manera diferente, dependiendo del grupo de laboratorios
1211 que participaron y la influencia de otras variables derivadas de la complejidad de las muestras. Los
1212 participantes pueden calcular sus propios z-scores (u otros parámetros de rendimiento) utilizando una
1213 desviación estándar adecuada para la evaluación de aptitud, si el valor utilizado en rondas
1214 consecutivas difiere sustancialmente. Si un laboratorio decide recalcular sus propios puntajes de
1215 desempeño, debería justificar y documentar su elección.

1216

1217 **2.3 Revisión de los resultados de acuerdo al criterio de adecuado para el**
1218 **propósito**

1219

1220 **3. INVESTIGACIÓN DE CAUSAS PARA ESTABLECER ACTIVIDADES DE**
1221 **MEJORA**

1222

1223 Todos los laboratorios ocasionalmente pueden tener resultados insatisfactorios o cuestionables en los
1224 EA. Cuando esto ocurre, el laboratorio debe identificarlos y documentarlos claramente. Si se deben
1225 realizar investigaciones, deben tratarse como una no conformidad del sistema de gestión de calidad
1226 del laboratorio.

1227 Antes de comenzar las investigaciones, se tiene que considerar si el resultado inicialmente informado
1228 fue realmente un mal resultado. Hay que tener en cuenta que la conclusión de un bajo desempeño se
1229 hizo sobre la base al estadístico de desempeño calculado por el proveedor de EA, a partir del dato
1230 aportado por el laboratorio, el valor asignado y una desviación. Además, las opciones del proveedor
1231 de EA pueden no ser aplicables para los resultados de la prueba del laboratorio, es decir, que el
1232 esquema de EA no cumpla con el criterio de adecuado para el propósito.

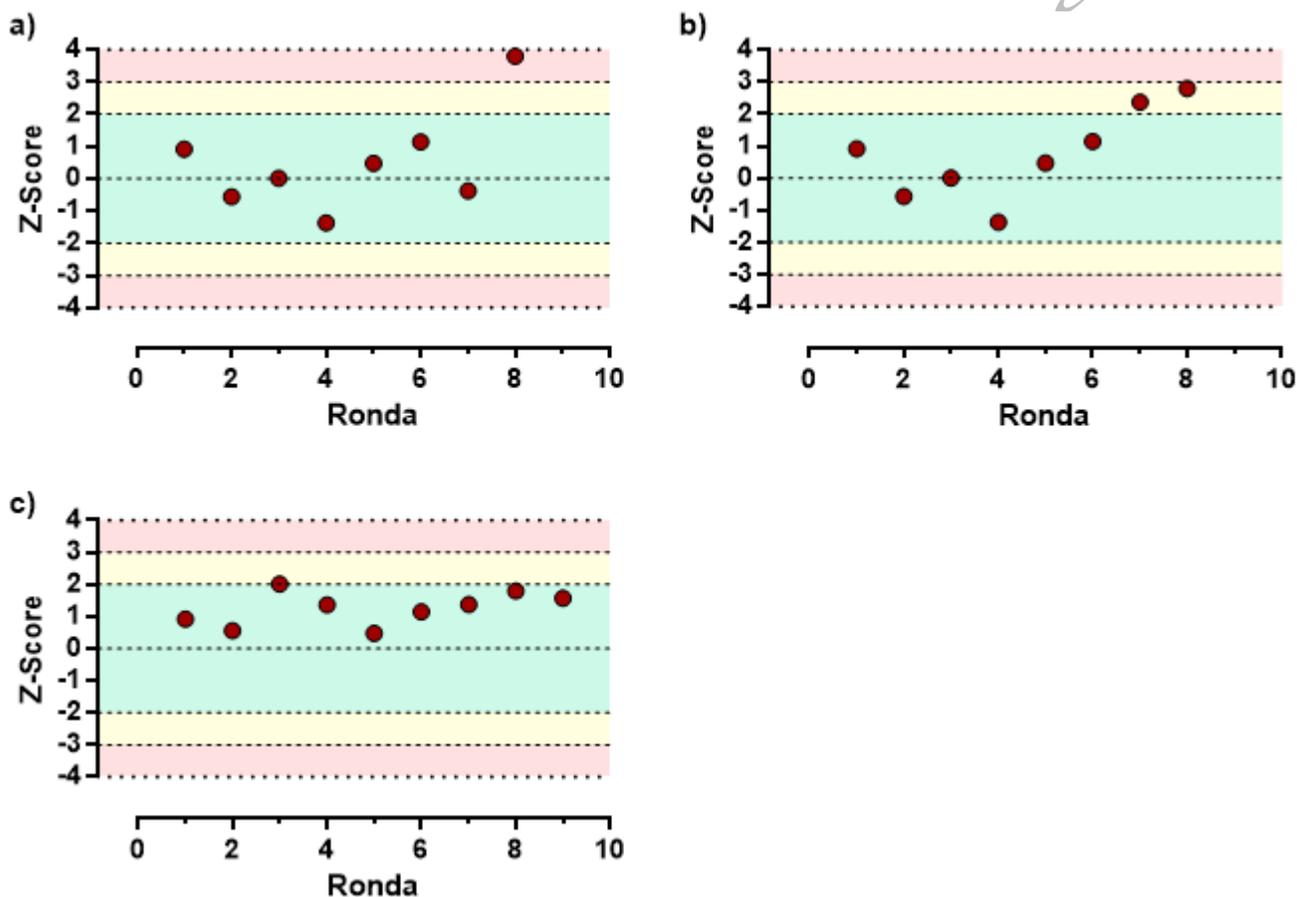
1233 La profundidad de la investigación que debe llevarse a cabo dependerá de una serie de factores, que
1234 pueden incluir, el procedimiento de medición, la frecuencia de resultados insatisfactorios y la evidencia

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1235 de un sesgo. En todos los casos, el laboratorio debería documentar la evaluación de los resultados,
1236 incluso si decide no tomar ninguna medida específica.

1237 Como principio básico, cada puntaje de desempeño insatisfactorio debería investigarse y
1238 documentarse, ya que esto claramente denota un problema. Para resultados cuestionables, cuando
1239 se participa en un esquema continuo de ensayo de aptitud, con varias rondas, el laboratorio puede
1240 elegir los siguientes criterios para hacer una investigación, por ejemplo (Figura 1): a) una puntuación no
1241 satisfactoria; b) 2 puntuaciones de rendimiento cuestionables consecutivas para el mismo parámetro;
1242 c) 9 puntuaciones de rendimiento consecutivas, para el mismo parámetro, que tienen el mismo signo
1243 de sesgo contra el valor asignado.



1244
1245 Figura 1. Ejemplos de resultados cuestionables en participación en un esquema continuo de ensayo
1246 de aptitud.

1247
1248 Sin embargo, es importante tener en cuenta que corresponde al laboratorio establecer sus propios
1249 criterios para iniciar una investigación, teniendo en cuenta la frecuencia de participación, adecuación
1250 al propósito del esquema, el procedimiento de medición, etc. La clave del problema es que es necesario
1251 investigar el desempeño insatisfactorio y examinar las tendencias de los resultados.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1252 Cuando se considera necesaria una investigación completa, se prefiere un enfoque gradual, para
1253 maximizar las posibilidades de determinar la causa raíz del problema. Esto se puede hacer a través de
1254 un formulario que respalda este enfoque.

1255 Un procedimiento adecuado de investigación debería consistir en los siguientes pasos e involucrar al
1256 personal que realizó el análisis, y cuando sea apropiado a las directivas del laboratorio:

- 1257 a. Analizar el problema en función de los datos sin procesar, datos de control de calidad interno,
1258 el resultado general de los participantes en la ronda y tendencias con los resultados de rondas
1259 anteriores.
- 1260 b. Definir las actividades de mejora y hacer un plan.
- 1261 c. Ejecutar las actividades de mejora y registrar sus resultados.
- 1262 d. Verificar que las actividades de mejora fueron efectivas.

1263

1264 4. POSIBLES FUENTES DE ERROR

1265

1266 Existen varias razones para obtener un bajo desempeño en un EA, resultando en una investigación
1267 compleja que consume tiempo. Sin embargo, como las investigaciones resultan en un mejoramiento
1268 en el desempeño del laboratorio, es necesario hacer este esfuerzo. Para identificar la causa del bajo
1269 rendimiento, es importante centrarse en potenciales fuentes de error, tales como:

1270 a. **Error no analítico:** No relacionado con la competencia técnica del laboratorio, puede incluir
1271 errores de transcripción, unidades, decimales, o etiquetado incorrecto. Estos errores pueden
1272 indicar que el laboratorio tiene un problema potencial al reportar los resultados al cliente. La
1273 identificación de estos errores es un primer paso en una investigación. Si los errores no
1274 analíticos son la causa frecuente de resultados no satisfactorios, entonces la investigación se
1275 debe enfocar en aspectos del sistema de gestión de calidad.

1276

1277 b. **Problema técnico:** Puede ocurrir a cualquier nivel del procedimiento analítico y cada uno de
1278 los pasos deben ser evaluados: Almacenamiento / pre-tratamiento de la muestra, método /
1279 controles de calidad, equipos / reactivos / calibración, condiciones ambientales, y
1280 procesamiento de datos; además se debe considerar la formación del personal. En el caso de
1281 no identificar la fuente de error asociada a un problema técnico, puede ser necesario evaluar
1282 la validación del método.

1283

1284 c. **Problema relacionado con el esquema del EA:** Un bajo rendimiento puede deberse a la
1285 selección inadecuada del esquema de EA o un problema con el ítem de ensayo. Estos
1286 problemas se pueden relacionar con diferencias entre el ítem de EA y las muestras de rutina,
1287 deterioro potencial del ítem de EA, niveles de concentración, pérdida de estabilidad u
1288 homogeneidad, problemas de almacenamiento del ítem de EA, instrucciones inapropiadas del

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1289 proveedor a los participantes, agrupación de participantes inadecuada, valor asignado
1290 inapropiado, desviación estándar inapropiada, y entrada incorrecta de datos por parte del
1291 proveedor de EA.
- 1292 En orden de facilitar las investigaciones es útil tener en mente las principales causas de un bajo
1293 desempeño, así las investigaciones pueden tener un mejor enfoque. A continuación, se relacionan las
1294 fuentes de error que ocurren con frecuencia.

Fuente de error	Ejemplo
Preparación de la muestra	Dilución de las muestras, problemas de extracción y recuperación, digestión de la muestra, limpieza, pesaje, secado, y molienda.
Error humano	Falta de entrenamiento o experiencia, error de transcripción, instrucciones de reporte inadecuadas / seguimiento incorrecto, error en la lectura del instrumento, error aritmético, y error de interpretación
Falla en el sistema de medición	Falla en el equipo, problema en el mantenimiento, configuración en el equipo, equipo fuera del intervalo de mantenimiento.
Calibración	Procedimiento de calibración incorrecto (ej. Calibración con un solo punto vs. multipunto, forma de curva incorrecta), MR no disponible, MR en mal estado, rango de calibración insuficiente, matriz inadecuada, condiciones de medición no calibradas (ej. temperatura, presión, etc).
Problema en el reporte (formato, unidades, interpretación)	Valor reportado correctamente pero no con las unidades usadas por el proveedor del EA, unidades declaradas incorrectamente, error en transcripción del valor, reportar como “no detectado” o “menor que x” cuando se solicita un valor numérico, y declarar incertidumbre de medición que no cumple con los requisitos del proveedor de EA.
Error de cálculo	Valores de entrada incorrectos, problemas en la hoja de cálculo donde el usuario introduce la fórmula, errores aritméticos en cálculos hechos a mano, software usado incorrectamente, error

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

	de software del instrumento, problemas causados en el software de hoja de cálculo.
Selección del método de medición	Precisión inadecuada, límite de detección inadecuado, incertidumbre del método inaceptable, diferencias en el desempeño entre métodos de referencia, material o aplicación fuera del alcance del método elegido
Problema en el ítem de ensayo	Insuficiente cantidad de la muestra, matriz inesperada o presencia de interferencias, material de ensayo fuera del alcance del método.
Transporte y almacenamiento de la muestra	Condiciones de transporte inapropiadas, temperatura de almacenamiento incorrecta, contenedor inapropiado o en mal estado, tiempos largos de transporte y almacenamiento.
Muestreo primario	Muestra no representativa, problema en la estabilización de la muestra, falla en el protocolo de muestreo o no está establecido, uso de contenedor incorrecto, contaminación cruzada durante muestreo.
Condiciones ambientales del laboratorio	Inadecuado control de condiciones ambientales, y contaminación cruzada dentro de laboratorio.
Problema del proveedor del EA	Los puntajes no tienen en cuenta diferencias entre métodos o diferentes instrumentos, muestra incorrectamente empacadas o transportadas, resultado atribuido a la muestra o el laboratorio incorrecto, valor asignado incorrecto, error de etiquetado, poca distribución de los datos, tratamiento de datos de límite de detección incorrectos.
Seguimiento de la muestra (etiquetado y cadena de custodia)	Resultados atribuidos a la muestra incorrecta, mal etiquetado de la muestra durante o posterior a la recepción.

1295

1296 Es posible que después de una investigación exhaustiva, no se identifique el origen del bajo
1297 rendimiento. Un resultado no satisfactorio podría atribuirse a un error aleatorio, si se trata de un
1298 resultado repetido, entonces debe ser cuestionado el proceso analítico.

1299

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1300

5. ANALISIS DE MULTIPLES ENSAYOS DE APTITUD

1301

1302 Mientras que una única puntuación de ensayo de aptitud proporciona una indicación valiosa del
1303 rendimiento de un laboratorio, un conjunto o secuencia de puntuaciones proporciona una visión más
1304 profunda. Tanto los métodos gráficos como los numéricos pueden ser apropiados para evaluar una
1305 secuencia de z-score. Sin embargo, se requiere la debida precaución con los métodos numéricos para
1306 evitar conclusiones incorrectas. No se recomienda el uso de un puntaje resumido derivado de los z-
1307 score relacionados con varios analitos diferentes, ya que tiene un rango muy limitado de aplicaciones
1308 válidas y tiende a ocultar problemas esporádicos o persistentes con analitos individuales. Además, es
1309 propenso al mal uso.

1310

5.1 Puntajes resumidos:

1311 Los siguientes dos puntajes resumidos tienen una base estadística sólida y pueden ser útiles para
1312 participantes individuales para evaluar una secuencia de z-scores ($z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_n$) para un mismo
1313 analito, material de ensayo y método.

1314 Suma reescalada de z-scores

$$S_{z,rs} = \sum_i z_i / \sqrt{n}$$

1315

1316 Este resultado puede interpretarse sobre la misma base de un z-score, es decir, se espera que su valor
1317 esté centrado en cero con una unidad de varianza. Este estadístico tiene una propiedad útil para
1318 demostrar sesgo o tendencia, de modo que una secuencia de resultados [1.5, 1.5, 1.5, 1.5]
1319 proporcionaría un resultado no satisfactorio con un $S_{z,rs}$ de 3.0, aun cuando un solo resultado este
1320 dentro del intervalo de un resultado satisfactorio. Sin embargo, este estadístico podría ocultar dos z-
1321 score grandes con signo opuesto como ocurre en la secuencia [1.5, 4.5, -3.6, 0.6].

1322 Suma de cuadrados de z-scores

$$S_{zz} = \sum_i z_i^2$$

1323

1324 Puede ser interpretada como una distribución de Pearson (χ_n^2) cuando los z-score son centrados en
1325 cero con una unidad de varianza. Este estadístico tiene la ventaja de evitar la cancelación de z-score
1326 grandes de signo opuesto, pero es menos sensible a pequeños sesgos.

1327 Ambos estadísticos deben protegerse contra puntajes atípicos previos, que de modo tendrían una
1328 persistencia a largo plazo. S_{zz} es especialmente sensible a valores atípicos. Ambos estadísticos
1329 pueden relacionarse con la incertidumbre de medición en la siguiente forma. Si los z-score se basan
1330 en la aptitud para el propósito y, por lo tanto, se consideran aleatorios $N(0, 1)$, valores grandes en estos
1331 estadísticos indican que la incertidumbre de los participantes es mayor a la indicada en los esquemas
1332 con el criterio de aptos para el propósito.

1333

5.2 Métodos gráficos

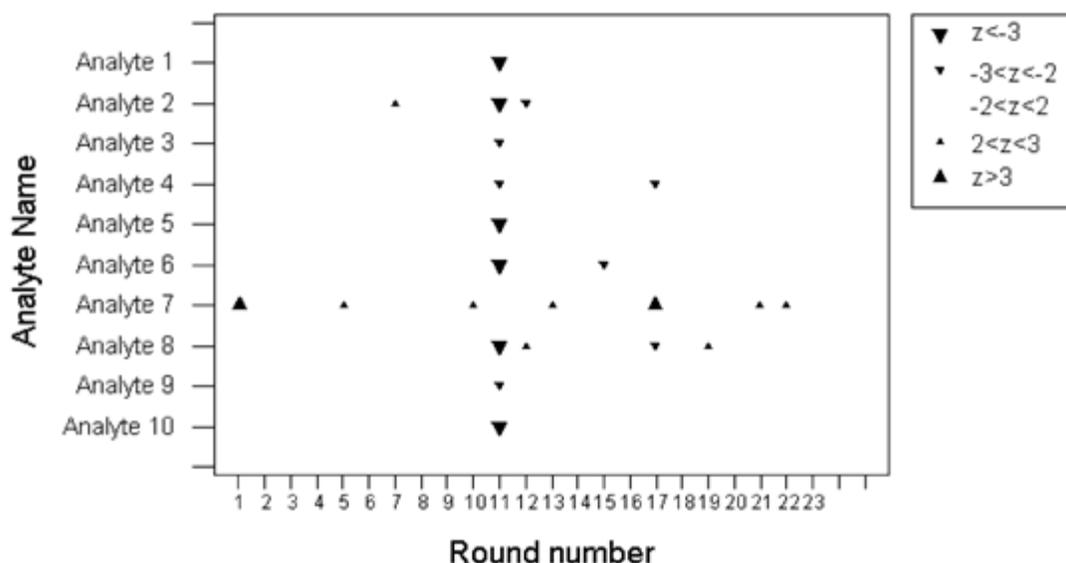
GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1334 Los métodos gráficos se deberían emplear cuando se obtienen resultados para más de un ítem de
1335 ensayo de aptitud o para varios mensurandos, siempre que estén estrechamente relacionados y/o se
1336 obtengan mediante el mismo método. Estos procedimientos combinan resultados de indicadores de
1337 desempeño de tal forma que no ocultan valores elevados de resultados de indicadores individuales y
1338 pueden revelar información adicional sobre el desempeño, como la correlación entre los resultados
1339 para diferentes mensurandos, que no es evidente en tablas de indicadores individuales.

1340 Los métodos gráficos para analizar un conjunto de z-scores pueden ser tan informativos como los
1341 puntajes resumidos y puede ser menos propenso a malas interpretaciones. Los gráficos de Shewhart
1342 (con límites de advertencia y acción en $z = \pm 2$ y $z = \pm 3$, respectivamente) se pueden aplicar. Múltiples
1343 gráficos simbólicos univariados, como los que se muestran a continuación, brindan una visión general
1344 clara y son especialmente útiles cuando los puntajes de un grupo de analitos son determinados por un
1345 método común.

1346 El gráfico de control para z-scores para diferentes analitos (Figura 2), muestra símbolos apuntando
1347 hacia arriba para indicar z-scores mayores que cero y símbolos apuntado hacia abajo para aquellos
1348 valores menores que cero. Los símbolos pequeños representan valores de $2 \leq |z| < 3$, y símbolos
1349 grandes valores de $|z| \geq 3$. Los datos ilustrados muestran algunas características notables. En el caso
1350 del Figura 2 se encuentra que en la ronda 11 los resultados en su mayoría son bajos, lo que demuestra
1351 un problema en el procedimiento, mientras que el analito 7 da resultados altos frecuentemente entre
1352 las rondas, lo que demuestra un problema persistente para este analito específico.



1353
1354 **Figura 2.** Gráfico de control para z-scores (gráfico de Shewhart) para diferentes analitos.

1355 Los gráficos J, también conocidos como gráficos de zona, son más informativos. Este grafico permite
1356 detectar sesgos menores que son persistentes, así como cambios abruptos en el sistema analítico. Ya
1357 que estos gráficos acumulan valores de J-score atribuidos a resultados sucesivos en uno de los lados
1358 de la línea del cero. Para construir los gráficos es necesario hacer la conversión del z-score a J-score

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

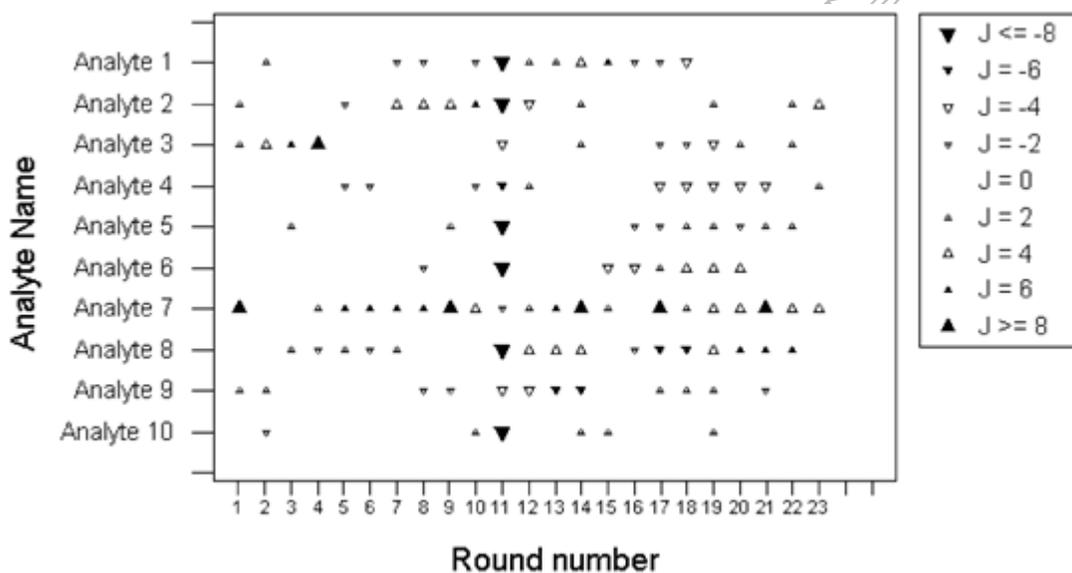
Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1359 y sumar el acumulado con resultados anteriores. Las equivalencias para convertir los z-score a J-score
1360 son:

z-score	≥ 3	$2 \leq z < 3$	$1 \leq z < 2$	$-1 < z < 1$	$-2 < z \leq -1$	$-3 < z \leq -2$	≤ -3
J-score	8	4	2	0	-2	-4	-8

1361
1362 Cuando los J-score de rondas sucesivas acumulan valores de por encima de 8 o por debajo de -8, se
1363 llega a los límites de acción y se deben hacer procedimientos de investigación. Una vez hecha
1364 las investigaciones y las acciones de mejora se reestablece el acumulador del J-score a cero.

1365 En la Figura 3 se muestran varios ejemplos del sesgo acumulativo que son visibles (que ilustran los
1366 mismos resultados de la Figura 2). Por ejemplo, el analito 3 en las rondas 1 a 4 recibe z-scores de 1.5,
1367 1.2, 1.5 y 1.1 respectivamente, que equivalen a valores de J-score de 2, 2, 2 y 2, que se acumulan a 8
1368 en la cuarta ronda y conllevan a una investigación de causas. Un ejemplo similar se puede observar
1369 en el analito 7.



1370
1371 Figura 3. Gráfico J (gráfico de zona) para diferentes analitos.

1372

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1373

1374 [1] Riu J. et al. Determinación de la trazabilidad en Medidas Químicas. Instituto de estudios
1375 Avanzados Universidad Rovira i Virgili. 312-315. 2001. Disponible en <http://www.quimica.urv.es/quimio>

1376 [2] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of Metrology- Basic and
1377 General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition). JCGM 200:2012

1378 [3] Organización Internacional de Estandarización, ISO. ISO/IEC 17025, Requisitos Generales para
1379 la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración. 2017

1380 [4] Reglamento (UE) No 488/2014, Que Modifica El Reglamento (CE) No 1881/2006 por Lo Que
1381 Respecta Al Contenido Máximo de Cadmio En Los Productos Alimenticios. Diario oficial de la
1382 Unión Europea. 2014

1383 [5] Certificate SRM 3108- Cadmium (Cd) standard solution, publicado el 26 de junio de 2018,
1384 disponible en: https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srn=3108, consultado el 27 de
1385 marzo de 2020.

1386 [6] Morillas P.P., E. E. y colaboradores. La Adecuación Al Uso de Los Métodos Analíticos Una Guía
1387 de Laboratorio Para Validación de Métodos Y Temas Relacionados, 1 edición.; Madrid, 2016.

1388 [7] Barrón Sánchez, G. 2016. *Tesis*: Ecotoxicología del Cadmio; Riesgo para la salud de la
1389 utilización de suelos ricos en Cadmio. Universidad Complutense, Madrid, España.

1390 [8] Codex Stan 228-2001. 2001. Métodos de análisis generales para los contaminantes

1391 [9] FAO/WHO Expert committee on food additives, (JECFA), 2011. Safety evaluation of
1392 certain food additives and contaminants. Who Food Additives Series: 64.

1393 [10] U.S. EPA. 2018. "Chapter Three of the SW-846 Compendium: Inorganic Analytes"
1394 Revision 6. Washington, DC.

1395 [11] U.S. EPA. 1986. "Method 7130: Cadmium (Atomic Absorption, direct aspiration)," Revision
1396 0. Washington, DC.

1397 [12] U.S. EPA. 1994. "Method 7131A: Cadmium (Atomic Absorption, furnace technique),"
1398 Revision 1. Washington, DC.

1399 [13] International Organization for Standardization (ISO). ISO 5961:1994 Water quality-
1400 Determination of Cadmium by atomic absorption spectrometry. Geneva, 1994.

1401 [14] International Organization for Standardization (ISO). ISO 8288:1986 Water quality-
1402 Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption
1403 spectrometric methods. Geneva, 1986.

1404 [15] U.S. EPA. 1998. "Method 6020A: Inductively coupled plasma - mass spectrometry,"
1405 Revision 1. Washington, DC.[1] ISO, "ISO/IEC 17043:2010. Evaluación de la

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1406 conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud. Traducción oficial.,
1407 vol. 2010, p. 51, 2011.
- 1408 [2] Joint committee for guides in Metrology (JCGM), *International vocabulary of Metrology*
1409 *(VIM)*. 2012.
- 1410 [3] International Organization for Standardization, *ISO/Guide 30:2015(en) Reference*
1411 *materials — Selected terms and definitions*. 2015.
- 1412 [4] International Organization for Standardization, *ISO/Guide 35:2017(en) Reference*
1413 *materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and*
1414 *stability*. 2017.
- 1415 [5] International Organization for Standardization, *ISO 13528:2015(en) Statistical methods*
1416 *for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*. .
- 1417 [6] International Organization for Standardization, *ISO/IEC 17025:2017(en) General*
1418 *requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. 2017.
- 1419 [7] R. Society and B. House, "Proficiency testing of analytical laboratories: Organization
1420 and statistical assessment," *Analyst*, vol. 117, no. 1, pp. 97–104, 1992.
- 1421 [8] M. Désenfant and M. Priel, "Road map for measurement uncertainty evaluation," *Meas.*
1422 *J. Int. Meas. Confed.*, vol. 39, no. 9, pp. 841–848, 2006.
- 1423 [9] F. M. de Albano and C. S. ten Caten, "Proficiency tests for laboratories: A systematic
1424 review," *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 19, no. 4, pp. 245–257, 2014.
- 1425 [10] EEE-PT WG, *Eurachem guide: selection, use and interpretation of proficiency testing*
1426 *(PT) schemes*, 2nd ed. 2011.
- 1427 [11] S. K. Wong, "Evaluation of the use of consensus values in proficiency testing
1428 programmes," *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 10, no. 8, pp. 409–414, 2005.
- 1429 [12] Analytical Methods Committee, "Understanding and acting on scores obtained in
1430 proficiency testing schemes," *Anal. Methods Comm. Tech. Br.*, no. 11, p. 4 pp., 2002.
- 1431 [13] M. Thompson, "Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb
1432 concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing," *Analyst*,
1433 vol. 125, no. 3, pp. 385–386, 2000.
- 1434 [14] M. Thompson, S. L. R. Ellison, and R. Wood, "The International Harmonized Protocol
1435 for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories: (IUPAC technical
1436 report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 145–196, 2006.
- 1437 [15] T. Fearn, S. A. Fisher, M. Thompson, and S. L. R. Ellison, "A decision theory approach
1438 to fitness for purpose in analytical measurement," *Analyst*, vol. 127, no. 6, pp. 818–824,
1439 2002.

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1440 [16] RSC Analytical Methods Committee, "Proficiency testing of analytical laboratories:
1441 organization and statistical assessment," *Analyst*, vol. 117, no. 1, pp. 97–104, 1992.
- 1442 [17] D. Kisets, "Performance indication improvement for a proficiency testing," *Accredit.*
1443 *Qual. Assur.*, vol. 10, no. 9, pp. 461–465, 2006.
- 1444 [18] E. Hund, D. L. Massart, and J. Smeyers-Verbeke, "Inter-laboratory studies in analytical
1445 chemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 423, no. 2, pp. 145–165, Nov. 2000.
- 1446 [19] A. M. Committee and A. No, "Z -Scores and other scores in chemical proficiency
1447 testing - Their meanings, and some common misconceptions," *Anal. Methods*, vol. 8,
1448 no. 28, pp. 5553–5555, 2016.
- 1449 [20] Analytical Methods Committee, "What is proficiency testing? Guide for end-users of
1450 chemical data," *R. Soc. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–2, 2010.
- 1451 [21] I. Mäkinen, "Use of uncertainty estimates as reported by participants in proficiency
1452 testing for the evaluation of their results: Pros and cons," *Accredit. Qual. Assur.*, vol.
1453 14, no. 1, pp. 35–41, 2009.
- 1454 [22] E. A. Maier, P. Quevauviller, and B. Griepink, "Interlaboratory studies as a tool for
1455 many purposes: proficiency testing, learning exercises, quality control and certification
1456 of matrix materials," *Anal. Chim. Acta*, vol. 283, no. 1, pp. 590–599, Nov. 1993.
- 1457 [23] ONAC, "POLITICA PARA LA PARTICIPACIÓN EN ENSAYOS DE APTITUD (EA) EN
1458 LABORATORIOS CEA-3.0-04 (Antes CEA-04) Versión 03 NIVEL 1: 3.0 PRESTACIÓN
1459 DEL SERVICIO," 2018.
- 1460 [24] G. Document, "CCQM ORGANIC ANALYSIS WORKING GROUP (OAWG) Practices
1461 and Guidelines Document Contents," pp. 1–26, 2018.
- 1462 [25] W. R. Wolf and K. W. Andrews, "A system for defining reference materials applicable to
1463 all food matrices," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 73–76, 1995.
- 1464 [26] "Measurements and Standards to Support Nutrition Labeling _ NIST." .
- 1465 [27] P. Fisicaro and H. G. Infante, "The new IAWG CC approach : objectives," 2019.
- 1466 [28] European Accreditation Commity, "EA-4 / 18 INF : 2010 Guidance on the level and
1467 frequency of proficiency expression testing participation," no. June, p. 15, 2010.
- 1468 [29] Eurachem Nederland PTS group, *Eurachem guide: Selection, use and interpretation of*
1469 *proficiency testing (PT) schemes by laboratories-2000*, 1.0. 2000.
- 1470 [30] U. Örnemark, H. Fostel, R. Straub, and J. Van De Kreeke, "Policies, requirements and
1471 surveys concerning frequency for participation in proficiency testing schemes,"
1472 *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 729–732, 2004.
- 1473 [31] B. Brookman *et al.*, "Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology and

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

- 1474 laboratory medicine: discussions on current practice and future directions," *Accredit.*
1475 *Qual. Assur.*, vol. 24, no. 1, pp. 93–101, 2019.
- 1476 [32] B. Brookman *et al.*, "Proficiency testing in analytical chemistry , microbiology and
1477 laboratory medicine : working group discussions on current practice and future
1478 directions," *Accredit. Qual. Assur.*, pp. 635–641, 2004.
- 1479 [33] Eurachem's Proficiency Testing Working Group, *Proficiency testing – How much and*
1480 *how often ?*, 1st ed. 2016.
- 1481
- 1482 [23] U.S. EPA. 2018. "Method 6010D: Inductively coupled plasma - optical emission
1483 spectrometry," Revision 5. Washington, DC.
- 1484 [24] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 1988. Method 975.03.
1485 Atomic absorption spectrophotometric method.
- 1486 [25] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.10.
1487 Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in foods. Atomic absorption spectrophotometric method
1488 after microwave digestion.
- 1489 [26] Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.11.
1490 Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron and Zinc in foods. Atomic absorption
1491 spectrophotometric method after dry ashing.
- 1492 [27] European Standards. BS EN 14083:2003 Foodstuffs. Determination of trace elements.
1493 Determination of lead, cadmium, chromium and molybdenum by graphite furnace atomic
1494 absorption spectrometry (GFAAS) after pressure digestion
- 1495 [28] European Standards. BS EN 13805:2014 Foodstuffs. Determination of trace elements.
1496 Pressure digestion.
- 1497 [29] European Standards. BS EN 15763:2009 Foodstuffs. Determination of trace elements.
1498 Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled
1499 plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion.
- 1500

GUÍA DE ENSAYOS DE APTITUD

Observaciones y/o comentarios: https://1drv.ms/x/s!Ajo_GuaQywTRkahDGHGOrENQnLf27w?e=7iKfbO

1501

BORRADOR CONSULTA PÚBLICA DOCUMENTO DE

