



TESTQUAL

PROFICIENCY TESTING SCHEMES

TestQual, S.L.
(Proveedor de Programas de Intercomparación)

*Pol. Industrial Oeste
Av. Principal, Parcela 21/1
CP 30169, San Ginés, Murcia
Teléfono: 868 949 486 / 676 367 555*

PROCOLO TestQual 150

Aguas residuales y Aguas marinas

"IN SITU"

PONER que se subdivirá

1. INTRODUCCIÓN

Este documento describe el protocolo correspondiente al ensayo de aptitud **TestQual 150**, correspondiente a la *toma de muestra y análisis "in situ"* de aguas residuales y aguas de mar.

TestQual, S.L. se compromete a mantener la confidencialidad en el manejo de la información de cada laboratorio participante desde el inicio del ejercicio.

2. OBJETIVO

El objetivo del ensayo de aptitud **TestQual 150** es determinar y evaluar la eficacia de los laboratorios participantes en la realización de una la medición y toma de muestra (si aplica) para los parámetros asociada a las matrices contempladas en el ejercicio.

3. CALENDARIO

A continuación, se indica el programa para el ejercicio de intercomparación:

FECHA	ACTIVIDAD	DIRIGIDO POR
11/10/2021 (Semana 41)	Fecha límite para el envío de solicitudes	Participantes
20/10/21 (Semana 42)	Realización del ejercicio	TestQual
29/10/21 (semana 43)	Fecha límite para el envío de los resultados	Participantes
15/11/21 (Semana 46)	Envío del Informe Final	TestQual

*El lugar, fecha y hora elegidos para realizar el análisis se indica en el apartado 5 de este protocolo.

Si se consultan las fechas del ejercicio en la web, la realización del ejercicio (análisis y toma de muestra in situ) será el día indicado en la web como "Envío muestras".

Las fechas y direcciones serán informadas mediante email a aquellos participantes que estén inscritos en el ejercicio a partir del cierre de inscripciones y como mínimo 15 días antes de la realización del ejercicio.

El **coordinador** de este programa de intercomparación será José Pedro Navarro. Cualquier duda relacionada con el desarrollo del mismo podrá ser consultada a través del correo electrónico jpnavarro@testqual.com

4. SOLICITUD DE PARTICIPACIÓN

La inscripción de los participantes en este ejercicio de intercomparación se realizará mediante comunicación directa entre el organizador (jpnavarro@testqual.com) y los laboratorios participantes, vía e-mail o mediante la inscripción en la web, en la que se tendrá que indicar qué parámetros se analizarán introduciendo un Límite de cuantificación numérico (en el informe final no aparecerá dicho valor, estos valores son solicitados para conocer qué parámetros serán analizados).

TestQual se reserva el derecho de transcribir las inscripciones realizadas por email al área de cliente para poder subir el informe final a la plataforma TestQual y que éste, junto a los resultados estén a disposición de los participantes en cualquier momento.

Cada laboratorio podrá participar sólo una vez por ejercicio, no aceptándose la posibilidad de que un único laboratorio participante, lo haga en más de una participación.

Una vez aceptada su solicitud, el laboratorio participante recibirá por correo electrónico un código con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código sólo será conocido por el organizador, y será considerado confidencial durante todo el ejercicio.

Tras su inscripción y en caso de ya estar disponible, se facilitarán las instrucciones del ejercicio con el plan y programa detallado, información adicional sobre los puntos de análisis y muestreo, así como el procedimiento que se seguirá para el ejercicio.

Se requerirá que al menos con 48h de antelación a la fecha de realización del ejercicio se notifiquen al coordinador los asistentes a este ejercicio (nombre y DNI), podrán asistir como máximo hasta 2 personas por laboratorio. Para casos excepcionales contactar con el coordinador.

5. LOCALIZACIÓN, ÍTEM DE MUESTREO, CONDICIONES Y PROCEDIMIENTO.

En caso de duda consultar con el coordinador.

Teléfono Coordinador: 676 367 555

5.1. Punto de reunión y horario.

Para poder participar será necesario haber facilitado al organizador un listado con el **nombre completo y los DNI** de los asistentes al ejercicio (**únicamente 2 personas podrán asistir al ejercicio de cada laboratorio**). Dicha lista deberá facilitarse al menos 48 horas antes del día de realización del ejercicio.

Se podrá asistir directamente al punto de análisis/muestreo o contactar con el coordinador para establecer un punto de reunión y acudir de forma conjunta en coches distintos.

DIRECCIÓN:

Las direcciones y horas serán facilitadas por email a los participantes y en las instrucciones del ejercicio.

distribuiremos mediante email a los participantes inscritos las instrucciones con fotografías, indicaciones y ubicación en Google maps, tanto para llegar a los puntos de muestreo y análisis como respecto al procedimiento que se seguirá en la intercomparación.

Se enviará un recordatorio por email con la fecha, hora y lugar de inicio del ejercicio al menos dos días antes de que el ejercicio tenga lugar.

DURACIÓN DEL EJERCICIO

El ejercicio se iniciará a las 10:00 con el módulo de las aguas residuales, al finalizar éste se desplazarán los interesados al punto de muestreo y análisis de las aguas marinas, donde se ofrecerá un almuerzo y descanso, reanudando la intercomparación sobre las 12 con el módulo de aguas marinas.

Se estima que entre las 13:00 y 14:00 aproximadamente habrá finalizado el ejercicio.

PLAN DEL EJERCICIO

- 1º Análisis parámetros in situ aguas residuales**
- 2º Toma/s de muestra/s de aguas residuales**
- 3º Acudir al punto de muestreo de agua de mar**
- 4º Descanso con almuerzo ofrecido por el organizador**
- 5º Análisis parámetros in situ agua de mar**
- 6º Toma/s de muestra/s de agua de mar**

5.2. PROCEDIMIENTO Y DESARROLLO DEL EJERCICIO

Antes del inicio del ejercicio el organizador dará una breve explicación de cómo se procederá y facilitará a cada participante una carpeta opaca de TestQual con el procedimiento del ejercicio, los formularios de entrega de resultados (anexo I), un bolígrafo, una encuesta de satisfacción+ retroalimentación, albaranes y pegatinas adhesivas con un código identificativo del laboratorio (será un código distinto al de la participación de forma que únicamente el organizador sea capaz de identificar a los laboratorios) que se usará para etiquetar las muestras tomadas.

La encuesta de satisfacción se deberá entregar al finalizar el ejercicio. La encuesta es anónima y es una herramienta muy útil para la mejora de nuestros ejercicios, por lo que solicitamos la mayor honestidad posible. Al recibir el informe final se pueden modificar las respuestas, aunque en este caso no sería posible mantener el anonimato de las respuestas.

Si la situación lo requiere, para asegurar la salud y bienestar de todos los participantes se podrá solicitar el uso obligatorio de mascarilla y guantes durante todo el ejercicio. La necesidad o medidas de protección pertinentes estarán indicadas en las instrucciones que se facilitarán a los participantes.

Se facilitará para el uso compartido de todos los participantes una copia del protocolo en vigor y de instrucciones con el procedimiento del ejercicio.

En las instrucciones facilitadas se indicará el nº de puntos de muestreo para cada matriz (si aplica) y si se considerarán independientes. Si tras la recabación de los resultados se evidencia que estos podrían pertenecer al mismo conjunto de resultados a pesar de pertenecer a puntos de muestreo distintos, se tendrá en cuenta para futuras subdivisiones en otros ejercicios de intercomparación o podrán evaluarse los resultados como un solo conjunto.

El análisis podrá ser cronometrado por el coordinador, en el formulario de entrega de resultados (anexo I) se deberá indicar el punto de muestreo (si aplica) y las horas de análisis/medición que correspondan.

5.3. CONDICIONES DEL ANÁLISIS IN SITU.

Según indique el coordinador y esté reflejado en las instrucciones del ejercicio que se facilitan al inscribirse o 10 días antes del ejercicio, el participante analizará in situ los siguientes parámetros:

- Temperatura (°C)
- pH. (ud.pH)
- Conductividad a 25°C. (mS/cm)
- Saturación de Oxígeno disuelto (%)

El participante utilizará los equipos, envases y demás material necesario para realizar las medidas.

Nota: El volumen de muestra a tomar dependerá del participante y los equipos que se disponga.

Nota 2: Para los resultados de oxígeno disuelto en aguas marinas se puede indicar en el anexo de resultados como el valor está corregido para la salinidad.

5.4. CONDICIONES DE LA TOMA DE MUESTRA.

La toma de muestra se realizará por los participantes utilizando sus propios medios, por lo que cada participante deberá proveerse de todo el material necesario, envases y conservantes que sean necesarios. A nivel orientativo TestQual recomienda seguir las indicaciones de la Norma ISO 5667-3.

Nota: El ítem de muestreo estará disponible para poder realizarse de forma manual o mediante pértiga telescópica. Desde TestQual recomendamos traigan pértiga por si hiciera falta.

Todos los laboratorios que analicen la DQO, por cada muestra que tomen, deberán realizar una segunda toma de muestra, la cual será entregada al coordinador.

La muestra que se facilitará al coordinador deberá estar etiquetada como mínimo con la pegatina adhesiva facilitada en la carpeta opaca de TestQual, aunque podrá llevar más pegatinas o anotaciones propias del laboratorio, siempre y cuando permitan la correcta lectura de la pegatina de TestQual.

Todas las muestras correctamente etiquetadas serán almacenadas en una caja de EPS opaca con medios para mantener una temperatura adecuada hasta su posterior análisis por parte del laboratorio colaborador. Todas las muestras entregadas al coordinador permanecerán juntas hasta su posterior entrega en el laboratorio colaborador (acreditado según la ISO 17025 en vigor para el ensayo de la DQO).

5.5 FINALIZACIÓN DEL EJERCICIO

El ejercicio concluirá cuando se hayan finalizado todos los módulos propuestos para el ejercicio.

Se deberá haber entregado las muestras etiquetadas al coordinador y se firmará el albarán situado dentro de su carpeta como justificante de su participación y que se ha realizado la entrega de la/s muestra/s. TestQual se compromete a que las muestras entregadas serán analizadas respetando el anonimato de los laboratorios participantes, de tal forma que únicamente TestQual pueda saber qué muestra pertenece a qué participante.

Los participantes se quedarán con una copia del albarán firmado por el coordinador. De igual modo se deberá entregar la encuesta de satisfacción, la cual es anónima.

Los resultados se podrán entregar *in situ* (excepto para la DQO) para ser entregados más adelante, vía email, dentro del periodo estipulado en este protocolo.

6. EXPRESIÓN/ENVÍO DE LOS RESULTADOS

Se podrán entregar los resultados *in situ* tras realizar los análisis rellenando el formulario correspondiente (Anexo I) y posteriormente los resultados de la DQO a través de e-mail a jpnavarro@testqual.com. Permitted también la entrega de los resultados del análisis *in situ* y la DQO mediante email. La fecha máxima para la recepción de resultados está indicada en el calendario del ejercicio que se puede consultar en el presente protocolo, sección 3.

Los participantes podrán enviar más de un resultado por determinación, en función de la técnica empleada para su análisis, y así constará en el informe. Sin embargo, sólo uno de estos resultados será el considerado en el cálculo estadístico, por lo que este valor debe ser claramente indicado al entregar los resultados.

7. ESTADÍSTICA

La sistemática seguida por TestQual para evaluar estadísticamente los resultados informados por los laboratorios participantes será la siguiente:

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

Una vez recibidos todos los resultados, TestQual evalúa la unimodalidad de los resultados mediante el test de Kernel, explicándose en el informe final el procedimiento a seguir en el caso de que se aprecie más de una distribución.

El cálculo del **valor asignado (X)** se determina mediante la media robusta de los resultados considerados como válidos para el cálculo estadístico (es decir, tras la eliminación de los valores aberrantes), según la norma ISO13528 en vigor.

La **incertidumbre estándar (u_x)** se calcula mediante estadística robusta a partir de la siguiente fórmula:

$$u_x = (s^*/\sqrt{p})$$

siendo s^* la desviación estándar robusta de los resultados y p el número de resultados considerados como válidos.

Para que la incertidumbre del valor asignado pueda ser despreciada debe de cumplirse la condición:

$$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$$

En el caso de que no se cumpliera esta relación, se informará a los participantes del ensayo por medio del informe final que no se puede despreciar la incertidumbre del valor asignado.

Para los parámetros/analitos en los que se dé esta situación y siempre que sea posible se facilitará la evaluación mediante z' -score aunque la evaluación será emitida fuera del amparo de la acreditación.

El cálculo es como sigue:

$$z'\text{-score} = (x_i - X) / \sqrt{\hat{\sigma}^2 + U_x^2}$$

Donde x_i es el valor reportado por cada laboratorio, X es el valor asignado del parámetro en cuestión, $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar objetivo del ejercicio para cada uno de los analitos y U_x es la incertidumbre del valor asignado.

El valor de z'-score podrá ser interpretado como se muestra:

	$ z' \leq 2$	Satisfactorio
$2 <$	$ z' \leq 3$	Cuestionable
	$ z' > 3$	Insatisfactorio

Alternativamente y siempre que esté justificado o no fuera posible la evaluación mediante z-score o z'-score la evaluación podría ser emitida con carácter informativo. Si dicha circunstancia tuviera lugar en el informe se incluiría los motivos por los cuales la evaluación se ofrece con carácter informativo.

La **desviación estándar para la evaluación del desempeño**, también llamada **desviación estándar objetivo**, ($\hat{\sigma}$) se obtiene de la fórmula:

$$\hat{\sigma} = b_i \cdot X$$

siendo $b_i = \%_{DSRA} / 100$, donde $\%_{DSRA}$ es la desviación estándar relativa asignada.

Los valores de desviación estándar objetivo para la evaluación del desempeño para cada parámetro son los siguientes:

PARÁMETRO	UNIDADES	SIGMA OBJETIVO (Normativa de referencia)
pH	Ud. pH	0,1 (BOJA 109/2015)
Conductividad (a 25°C)	mS/cm	20% (BOJA 109/2015)
Oxígeno disuelto (U SATURACIÓN DE OXÍGENO)	% SAT. DE O2	20% (BOJA 109/2015)
Temperatura	°C	0,5 °C (BOJA 109/2015)
DQO (Demanda Química de Oxígeno)	mg O2/l	30% (BOJA 109/2015)

Resultados obtenidos

El área de muestreo y análisis habrán sido previamente divididas por el coordinador del ejercicio o se diferenciarán a la llegada, justo antes del inicio del ejercicio.

El número de subdivisiones (si aplica) se facilitará en las instrucciones del ejercicio con antelación al mismo.

Los participantes, durante la inscripción, al introducir un LC para un parámetro se entenderá que desean estudiar dicho parámetro en el ejercicio. Aquellos analitos en los que se indicó un LC deberán ser analizados.

TestQual permitirá que los laboratorios participantes empleen más de un equipo (Límite 3 equipos por parámetro) para la obtención de resultados, indicando en el anexo de resultados el equipo y la subdivisión (si aplica). Al ser resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad todos ellos serán evaluados. Si para una misma subdivisión un laboratorio tuviera más resultados que los demás por haber empleado más equipos, se ajustará el peso estadístico de forma que todos los laboratorios tengan el mismo peso estadístico, aunque se evaluarán todos los resultados.

La **evaluación del desempeño** de los laboratorios participantes se realiza de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en el apartado de referencias bibliográficas de este informe.

El criterio utilizado es el parámetro **z-score**, definido de la siguiente manera:

$$z = (x - X) / \hat{\sigma}$$

Donde x es el valor dado por cada laboratorio, X es el valor asignado y $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar objetivo del ejercicio, para cada uno de los analitos.

El valor de z-score podrá ser interpretado como se muestra:

$$\begin{array}{ll} |z| \leq 2 & \text{Satisfactorio} \\ 2 < |z| \leq 3 & \text{Cuestionable} \\ |z| > 3 & \text{Insatisfactorio} \end{array}$$

Evaluación de los puntos/áreas de muestreo seleccionados

TestQual, para asegurar que el punto de muestreo seleccionado es adecuado y que no existen diferencias significativas en toda el área donde se realizará la toma de muestras, con las muestras facilitadas por los participantes se realiza la siguiente comprobación: Se obtiene el valor asignado y su incertidumbre asociadas empleando los datos obtenidos por el laboratorio colaborador (resultados obtenidos de las distintas tomas de muestra que hace cada laboratorio), si la incertidumbre del valor asignado (consenso) es despreciable, entonces, se considera el punto de muestreo adecuado. En cualquier caso, estos resultados NO se utilizan para evaluar los participantes, solo para evaluar el punto de muestreo seleccionado.

8. INFORME DE EVALUACIÓN

Una vez recibidos y evaluados estadísticamente todos los resultados de los laboratorios participantes, TestQual, S.L. emitirá un informe final que resuma y evalúe la participación de cada laboratorio. Este informe final será recibido por los laboratorios vía e-mail en formato pdf, aunque también podrá ser descargado por cada participante en su área privada de la página web www.testqual.com Si lo desea, el laboratorio participante podrá solicitar su recepción en formato papel en la dirección indicada en su solicitud.

En el caso de que algún participante desee apelar contra la evaluación del desempeño del programa de intercomparación, debe enviar por escrito su apelación a jnnavarro@testqual.com, explicando las razones de la misma.

9. DATOS DE CONTACTO

TestQual pone a su disposición cualquier de los siguientes medios para contactar con nuestro equipo para solicitar un presupuesto, presentar sugerencias o cualquier duda:

Web:	http://www.testqual.com/contacto/
Email:	jnnavarro@testqual.com

Teléfono oficina	868 94 94 86
Teléfono móvil:	676 367 555

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Nuestros ejercicios están basados en las normas siguientes:

UNE-EN ISO/IEC 17043, que regula los requisitos que exigidos a un organizador para la correcta preparación y desarrollo de los programas de intercomparación.

ISO13528:2015, normativa que describe los métodos estadísticos para aplicar en ensayos de intercomparación.

UNE-EN ISO 5667-3:2013

Decreto 109/2015, de 17 de marzo, (BOJA 2015) reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía.

9. ANEXO I. FORMULARIO DE INTRODUCCIÓN DE RESULTADOS, MÉTODOS Y EQUIPOS.

				<u>ANÁLISIS IN SITU</u>		Código de laboratorio O _____		
				PUNTO DE ANÁLISIS Y MUESTREO Nº ____*		Código etiqueta: _____		
Hora inicio análisis: ____:____			Hora finalizado de análisis: ____:____			Iniciales del técnico o analista (optativo) : (Indicar para que aparezca en el informe)		
ENSAYO (UNIDADES)	RESULTADO/S **			¿MÉTODO ACREDITADO? TACHAR LO QUE NO PROCEDA	¿BASADO EN NORMA/ESTÁNDAR?	EQUIPO/S EMPLEADO	INCERTIDUMBRE (OPCIONAL)	¿DÓNDE SE HAN REALIZADO LOS ANÁLISIS? TACHAR LO QUE NO PROCEDA
	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 3					
pH (Unidades de pH)				SÍ / NO		1:		SOBRE MATRIZ/PORCIÓN
						2:		
						3:		
Conductividad (25°C)(µS/Cm)				SÍ / NO		1:		SOBRE MATRIZ/PORCIÓN
						2:		
						3:		
Oxígeno disuelto (%) Si aplica, indicar en "Equipo/s empleados" si el resultado está corregido para la salinidad de forma: Manual (M) o Automática (A) o No corregido (N).				SÍ / NO		1:		SOBRE MATRIZ/ PORCIÓN
						2:		
						3:		
Temperatura (°C)				SÍ / NO		1:		SOBRE MATRIZ/PORCIÓN
						2:		
						3:		

			TOMA DE MUESTRA (Entrega resultados a posteriori) PUNTO DE ANÁLISIS Y MUESTREO Nº ____*		Código de laboratorio O _____ Código etiqueta: _____		
Hora de la toma de muestra: ____:____				Iniciales del técnico o analista (optativo, indicar si desean que se refleje en el informe):			
ENSAYO (UNIDADES)	RESULTADO/S **			¿MÉTODO ACREDITADO? TACHAR LO QUE NO PROCEDA	¿BASADO EN NORMA/ESTÁNDAR?	EQUIPO EMPLEADO	INCERTIDUMBRE (OPCIONAL)
	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 3 (Resultado para el informe)				
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) (mg O ₂ /L)				SÍ / NO			
¿SE HAN EMPLEADO AGENTES PARA LA CONSERVACIÓN O FIJADO DE LA MUESTRA? (TACHAR LO QUE NO PROCEDA): SÍ/NO			Si aplica, indicar cuales y cantidad de agentes conservantes (optativo):		Otra información que desee que se refleje en el informe final:		

*Rellenar el presente anexo tantas veces como subdivisiones del área muestreo y análisis se hayan analizado para el ejercicio. Si no hay más de un punto de muestreo se puede dejar en blanco.

** Se pueden entregar hasta 3 resultados, en todos los parámetros del ejercicio, todos serán evaluados, únicamente para la DQO será el resultado número 3 el que será empleado para la obtención del desempeño del laboratorio. Si solo se introduce un resultado éste será el empleado para la evaluación del desempeño.