

INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA
IBMETRO



INFORME FINAL

ENSAYO DE APTITUD

Código: EQ-0188/2024 - 01

**“MEDICIÓN DE pH ÁCIDOS y BÁSICOS EN
SOLUCIONES ACUOSAS”**

MATRIZ: AGUA DE CONSUMO

DIRECCIÓN DE METROLOGÍA
INDUSTRIAL Y CIENTÍFICA – DMIC

Fecha de emisión: 2025-02-11

Elaborado por:	Jimena Patricia Torrez Quispe	Fecha:	2025-02-11
Revisado y aprobado por:	Jose Luis Gonzales Quino	Fecha:	2025-02-12

El presente documento ha sido elaborado en la Dirección de Metrología Industrial y Científica del Instituto Boliviano de Metrología

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 2 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

POLÍTICA DEL IBMETRO PARA EL USO DE INFORMES DE ENSAYO DE APTITUD

La política del Instituto Boliviano de Metrología (IBMETRO) como proveedor de Ensayos de Aptitud que cumple con los requisitos de la norma ISO 17043:2023 se centra en asegurar que los informes finales de resultados de Ensayos de Aptitud se utilicen como una herramienta confiable para evaluar y mejorar la competencia técnica de los laboratorios participantes. El IBMETRO se compromete a proporcionar informes claros, imparciales y basados en evidencia, que incluyan los datos necesarios para la toma de decisiones internas de calidad, preservando la confidencialidad y la integridad de la información individual de cada participante.

Los informes finales en su versión preliminar se constituyen en versiones previas cuyo objetivo es que los participantes verifiquen la información contenida y realizar cambios en los mismos según sea necesario. Los informes finales en su versión preliminar no sustituyen al Informe Final.

Un Informe Final, una vez publicado en nuestra página web, no podrá ser cambiado ni se aceptarán observaciones sobre el contenido, salvo que el Sistema de Gestión de Calidad del IBMETRO así lo requiera.

El informe final del Ensayo de Aptitud será enviado a cada participante vía correo electrónico y será publicado en la página web del IBMETRO (www.ibmetro.gob.bo).

Los participantes y partes interesadas pueden solicitar una impresión oficial del Ensayo de Aptitud, el mismo tendrá un costo adicional.

El IBMETRO se reserva el derecho de utilizar la información del presente informe de Ensayo de Aptitud como fuente para publicaciones o labores didácticas, siempre que se respete el anonimato de los participantes.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 3 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. ORGANIZACIÓN	4
3. UNIDAD DE COORDINACIÓN.....	4
4. OBJETIVOS	5
5. ACTIVIDADES DE PROVEEDORES EXTERNOS	5
6. DESCRIPCIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO	5
7. HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO	5
8. VALORES DE REFERENCIA	6
9. CONFIDENCIALIDAD	8
10. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO	8
11. RESULTADOS.....	10
11.1. pH~ 4.01	10
1.1. pH~ 10.01	11
12. LABORATORIOS PARTICIPANTES.....	13
13. OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS..	13
14. CONCLUSIONES	13
15. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	14

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 4 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

1. INTRODUCCIÓN

IBMETRO viene organizando rondas de Ensayo de Aptitud dirigido a apoyar a los laboratorios u organismos de inspección que realizan ensayos en la medición de ph ácidos y básicos en soluciones acuosas en la matriz de Agua de consumo con la finalidad de mejorar las capacidades analíticas y la gestión en organismos de inspección y laboratorios bolivianos.

Para que un laboratorio u organismo de inspección sea considerado competente es necesario que asegure la confiabilidad de sus resultados. La participación regular en programas de ensayos de aptitud es uno de los medios disponibles para que demuestren su desempeño.

La participación en estos programas es un requisito establecido en las normas de competencia técnica para laboratorios de ensayo. También es un requisito exigido por la Dirección Técnica de Acreditación en Bolivia (DTA-CRI-015) y en algunos casos puede ser un requerimiento establecido en la legislación vigente.

2. ORGANIZACIÓN



Dirección de Metrología Industrial y Científica
 Instituto Boliviano de Metrología – IBMETRO
 Unidad de Metrología Química
 La Paz, Municipio de Achocalla, Av. Illimani, Z. Valle Hermoso
 (+591) 72015382; (+591) 71543136
www.ibmetro.gob.bo

3. UNIDAD DE COORDINACIÓN

COMITÉ TÉCNICO – CIENTÍFICO

Lic. Jimena Torrez – Coordinador Técnico y Responsable Técnico del Ensayo de Aptitud

Lic. Julian Morales – Responsable Estadístico del Ensayo de Aptitud

Lic. Jose Luis Gonzales – Supervisor de la Unidad de Metrología Química

Ing. Henry Paco Marino – Director de Metrología Industrial y Científica

PERSONAL DE APOYO

Ing. Yamil Acho – Colaborador técnico

Lic. Gilda Cruz – Colaborador técnico

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 5 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

Lic. Maria Eugenia Marcelo – Colaborador técnico

4. OBJETIVOS

- Presentar los resultados de la evaluación del desempeño de los laboratorios participantes en el ensayo de aptitud EQ-0188 "MEDICIÓN DE pH ÁCIDOS y BÁSICOS EN SOLUCIONES ACUOSAS" que contempla los parámetros de pH en soluciones acidas y soluciones acuosas, siguiendo los lineamientos establecidos en la Norma ISO/IEC 17043:2023.
- Proveer una herramienta objetiva para que los laboratorios participantes demuestren su competencia técnica ante entes acreditadores y demás partes interesadas.
- Promocionar a los Ensayos de Aptitud que organiza el IBMETRO como herramientas para el aseguramiento interno de la calidad de los organismos de evaluación de la conformidad nacionales.
- Fortalecer la infraestructura nacional de la calidad y la confianza de los usuarios de esta infraestructura.

5. ACTIVIDADES DE PROVEEDORES EXTERNOS

Las muestras de solución ácida y acuosa en la matriz de agua de consumo fueron preparadas por IBMETRO. El Laboratorio de Química Electroquímica del IBMETRO preparó los ítems de ensayo. No se contemplan actividades de proveedores externos para este ensayo de aptitud.

6. DESCRIPCIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO

Identificación	Matriz	Cantidad de Muestra	Parámetros
EQ-0188	Agua (Matriz Sintética)	Aprox. 125 ml	pH (3,50 a 4,50)
	Agua (Matriz Sintética)	Aprox. 125 ml	pH (9,50 a 10,50)

Tabla 1. Descripción de los ítems de ensayo

7. HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO

La homogeneidad y la estabilidad de los ítems de ensayo de aptitud fueron evaluadas siguiendo los lineamientos de la norma ISO 17043:2023 e ISO

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 6 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

13528:2022 para garantizar que no tengan influencia en la evaluación de la aptitud de los participantes.

Para evaluar la homogeneidad en los ítems de ensayo de aptitud se verifica que la desviación estándar de debido a la inhomogeneidad (s_s) cumpla el siguiente criterio:

$$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt} \quad (1)$$

Para evaluar la estabilidad de los ítems de ensayo de aptitud se verifica que la incertidumbre debido a la inestabilidad (u_{stab}) cumpla el siguiente criterio:

$$u_{stab} \leq 0,3 \sigma_{pt} \quad (2)$$

Cuando no se cumpla (1) y/o (2) se procederá de acuerdo a la sección 10, para incluir la incertidumbre del valor asignado en la desviación estándar para evaluación de aptitud σ_{pt} .

Cuando la desviación estándar para la evaluación de aptitud σ_{pt} es calculada como la desviación estándar de los resultados de los participantes, los componentes de la incertidumbre debido a la inhomogeneidad, transporte e inestabilidad están en gran parte reflejados en la variabilidad de los participantes.

8. VALORES DE REFERENCIA

El valor de referencia x_{pt} para los parámetros pH en soluciones acidas y acuosas fue asignado por el laboratorio de Química Electroquímica de IBMETRO en función a sus capacidades de medición declaradas ante el BIPM, realizando mediciones con trazabilidad a los Materiales de Referencia Certificados.

El valor asignado x_{pt} para los parámetros se obtuvo a partir de la mediana de los resultados, calculada según la siguiente ecuación:

$$Mediana = X_{\frac{n+1}{2}} \quad \text{Si "n" es impar} \quad (3)$$

$$Mediana = \frac{X_{\frac{n}{2}} + X_{\frac{n+1}{2}}}{2} \quad \text{Si "n" es par} \quad (4)$$

Siendo x_i el promedio individual de las mediciones de cada muestra (A y B), el cual fue calculado según la siguiente ecuación:

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 7 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

$$x_i = \frac{Valor_1 + Valor_2}{2} \quad (5)$$

Siendo Valor 1 y Valor 2 los resultados reportados por los laboratorios (para la muestra A y B).

Para estimar la incertidumbre del valor asignado de los ítems de ensayo en los parámetros a evaluar, se considera los siguientes aportes:

$$u(x_{pt}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{trans}^2 + u_{stab}^2} \quad (6)$$

Dónde:

$u(x_{pt})$ es la incertidumbre estándar del valor asignado.

u_{char} es la incertidumbre estándar de la caracterización.

u_{hom} es la incertidumbre estándar debido a las diferencias entre ítems de ensayo de aptitud ("inhomogeneidad").

u_{trans} es la incertidumbre estándar debido a la inestabilidad causada por el transporte de los ítems de ensayo de aptitud.

u_{stab} es la incertidumbre estándar de la inestabilidad durante el periodo del ensayo de aptitud.

Cuando el valor asignado ha sido calculado por consenso de los datos de participantes, la incertidumbre estándar de cada uno de los valores asignados ha sido estimada mediante la siguiente expresión:

$$u(x_{pt}) = \frac{1,25 * s^*}{\sqrt{p}} \quad (7)$$

Siendo

s^* = desviación estándar robusta (obtenida por Algoritmo A)

p = Número de Laboratorios participantes en el parámetro.

Cuando el valor asignado y la desviación estándar robusta en (7) son determinados con los datos de los participantes la incertidumbre del valor asignado puede asumirse que incluye los efectos de la incertidumbre debido a la inhomogeneidad, transporte e inestabilidad.

La incertidumbre del valor asignado debe cumplir que:

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 8 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

$$u(x_{pt}) \leq 0,3 \sigma_{pt} \quad (8)$$

Cuando no se cumpla (8) se procederá de acuerdo a la sección 10, para incluir la incertidumbre del valor asignado en la desviación estándar para evaluación de aptitud (σ_{pt}).

El estimador de dispersión se obtuvo del método de referencia 4500-H⁺ B del Standard Methods para la medición de pH.

Según este método de referencia, se obtuvo una desviación estándar de $\pm 0,13$ unidades de pH en una muestra sintética analizada por 30 laboratorios. Por tanto, este dato se usará como σ_{pt} para la evaluación de desempeño de los participantes.

9. CONFIDENCIALIDAD

Los resultados del Ensayo de Aptitud han sido tratados con absoluta confidencialidad, cada participante fue identificado por un código individual, que solo es conocido por el laboratorio participante y por la Unidad de Coordinación del ensayo.

10. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO

El tratamiento de los datos para la evaluación del desempeño estará basado en la Norma ISO 13528:2022, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons". El desempeño de cada laboratorio participante en el Ensayo de Aptitud será evaluado mediante el z-score.

$$z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \quad (10)$$

Dónde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para la evaluación de la aptitud

Se determinó el valor de z-score para cada laboratorio participante. El desempeño ha sido clasificado como *satisfactorio*, *cuestionable*, *insatisfactorio*, a partir de la interpretación de este parámetro. A menor valor absoluto de "z" mejor es el desempeño del laboratorio.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 9 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

- Satisfactorios: $|z|$ menor o igual a 2
- Cuestionables: $|z|$ mayor a 2 y menor a 3
- Insatisfactorios: $|z|$ mayor o igual a 3

Cuanto menor sea el valor absoluto de "z", mejor será el desempeño del laboratorio.

Para los parámetros en los que la incertidumbre sea significativa respecto al estimador de la dispersión de los laboratorios y se cumpla que:

$$u(x_{pt}) > 0,3 * \sigma_{pt} \quad (11)$$

Se considerará el aporte de la incertidumbre para expandir el denominador del estadístico de desempeño. Este estadístico se llama z' y se calcula de la siguiente manera:

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}} \quad (12)$$

Dónde:

x_{pt} = Valor asignado

x_i = Resultado del participante "i"

σ_{pt} = Desviación estándar para la evaluación de la aptitud

$u(x_{pt})$ = Incertidumbre estándar del valor asignado

Para el cálculo de la incertidumbre expandida se considera un factor de cobertura $k=2$.

$$U(x_{pt}) = k * u(x_{pt}) \quad (13)$$

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 10 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

11. RESULTADOS

11.1. pH~ 4.01

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (Unidades de pH)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (Unidades de pH)
pH	4,009	0,13	0,018

Tabla 2. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

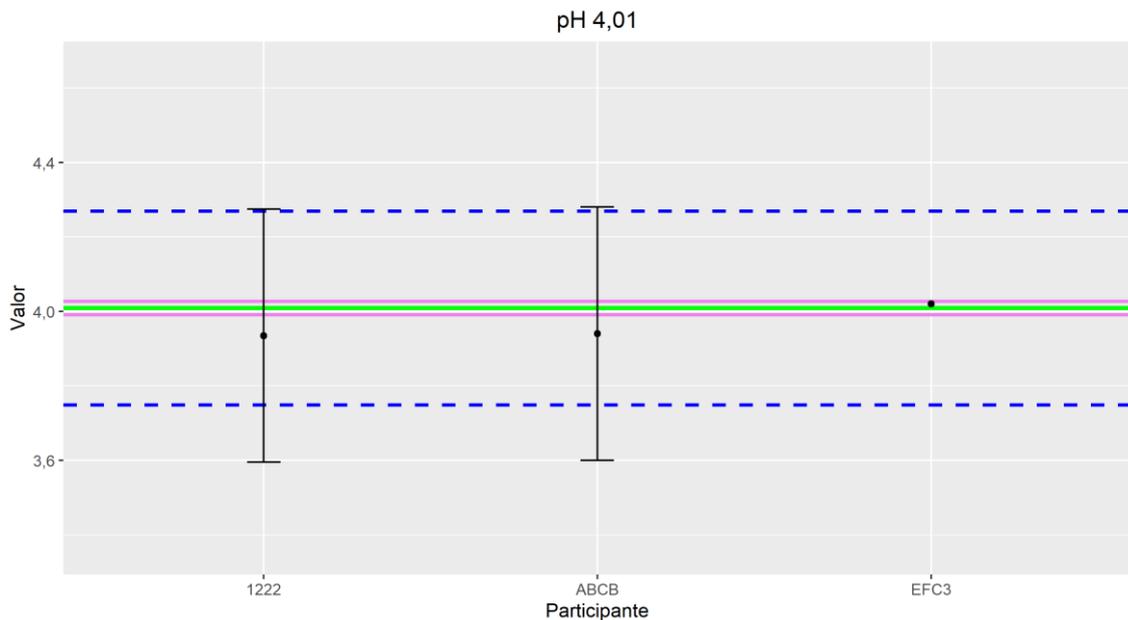


Gráfico 1. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 11 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

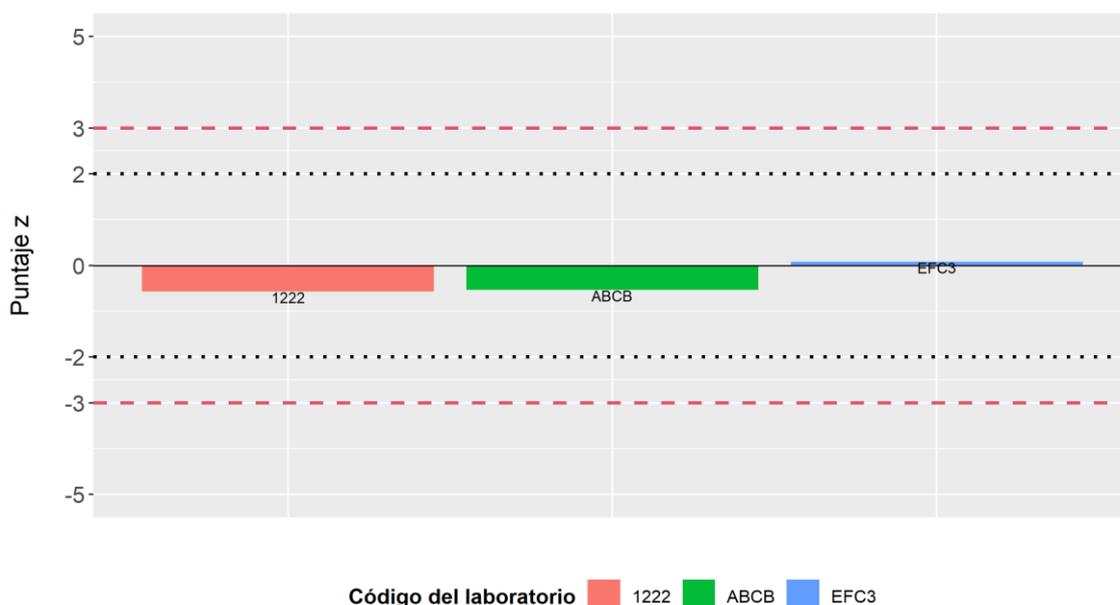


Gráfico 2. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

Participante	Resultado reportado (Unidades de pH)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
1222	3,935	-0,57	Satisfactorio
ABCB	3,940	-0,53	Satisfactorio
EFC3	4,020	0,08	Satisfactorio

Tabla 3. Códigos de participantes, resultados reportados, estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

11.2. pH~ 10.01

Parámetro	Valor asignado		
	Valor (Unidades de pH)	Dispersión (σ_{pt})	Incertidumbre Expandida (Unidades de pH)
pH	10,006	0,13	0,013

Tabla 4. Valor asignado, estadístico de dispersión para la evaluación de desempeño e incertidumbre expandida.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 12 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

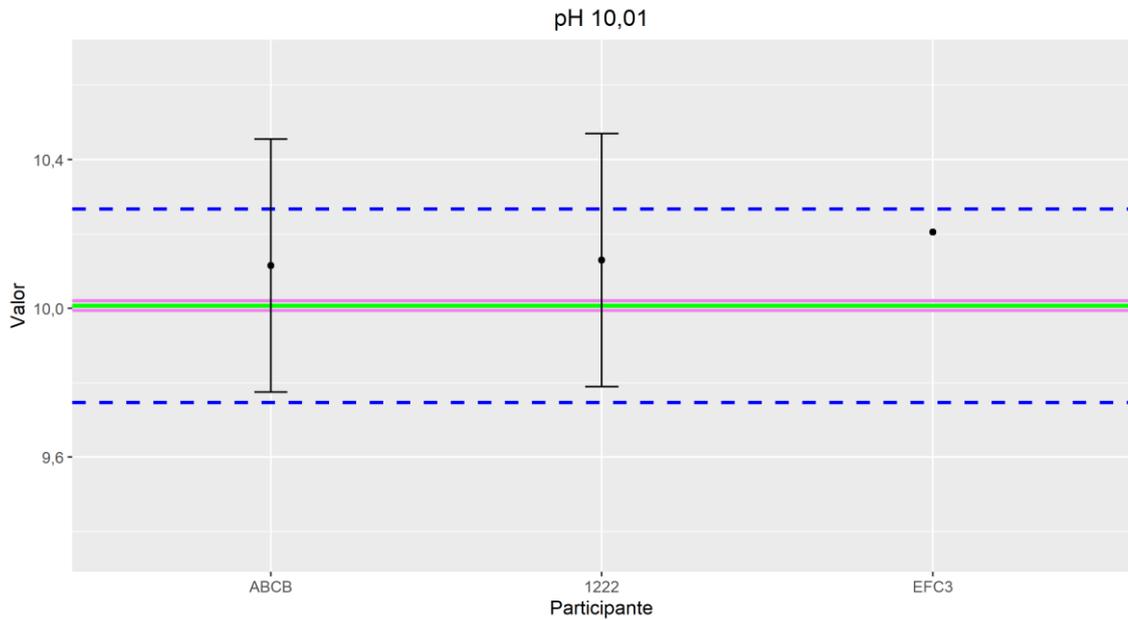


Gráfico 3. Valores reportados por los participantes (puntos negros), incertidumbres asociadas (barras negras), valor asignado (línea verde), estadístico de dispersión multiplicado por 2 (línea segmentada azul) e incertidumbre expandida (línea violeta).

En la siguiente figura se muestran la evaluación del desempeño de los participantes, de forma gráfica.

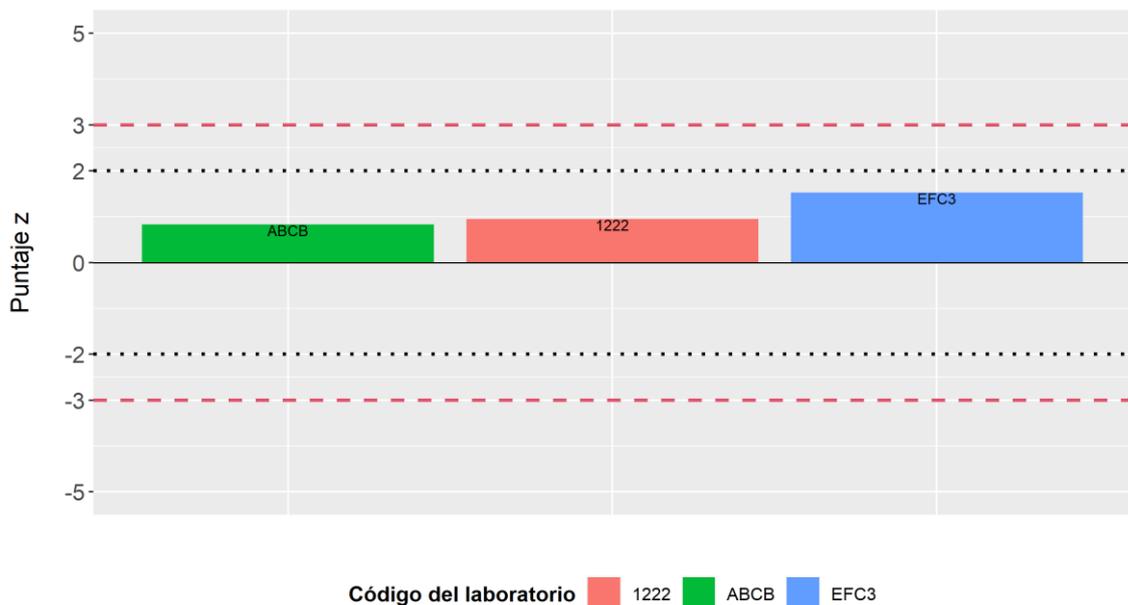


Gráfico 4. Evaluación de desempeño de los participantes (Nota. Los valores insatisfactorios que salen de la escala no son visualizados).

En el siguiente cuadro se resume la información más relevante de la evaluación del desempeño de los participantes.

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 13 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

Participante	Resultado reportado (Unidades de pH)	Puntaje z'	Resultado de evaluación
ABCB	10,115	0,83	Satisfactorio
1222	10,130	0,95	Satisfactorio
EFC3	10,205	1,52	Satisfactorio

Tabla 5. Códigos de participantes, resultados reportados, estadístico de evaluación y resultado de la Evaluación de desempeño.

12. LABORATORIOS PARTICIPANTES

En este ensayo de aptitud se registró la participación de 2 laboratorios de diferentes departamentos de Bolivia. Es importante resaltar que la numeración de la tabla N° 6 es solamente un indicativo del número de laboratorios participantes en el presente Ensayo, no está asociada a los códigos de participación de los laboratorios.

N°	INSTITUCIÓN	DEPARTAMENTO
1	LABORATORIO DE ANALISIS Y CALIDAD-CNMCPH-YPFB	Santa Cruz
2	LABORATORIO QUIMICA - UATF	Potosí

Tabla6. Participantes del Ensayo de Aptitud EQ-0188 medición de pH ácidos y básicos en soluciones acuosas.

13. OBSERVACIONES GENERALES SOBRE EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

- Ningún laboratorio participante reportó algún inconveniente con el estado de los ítems de ensayo una vez que llegaron a sus instalaciones.
- Se recomienda a los participantes la implementación de la estimación de la incertidumbre de sus mediciones ya que la incertidumbre es un parámetro importante asociado al resultado de una medición, la cual caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mensurando.

14. CONCLUSIONES

- Se logró brindar a los participantes una herramienta para evaluar su desempeño y demostrar su competencia técnica para realizar los ensayos en la medición de pH ácidos y básicos en soluciones acuosas en agua de consumo en el presente ensayo de aptitud.
- El diseño estadístico y los criterios de evaluación utilizados por el IBMETRO como proveedor fueron adecuados para el propósito del ensayo de aptitud.
- Se recomienda, cuando sea posible, el uso de materiales de referencia certificados, uso de materiales de control de calidad, entre otros, según lo

DMIC-EA-PE-001/F06	FORMULARIO	
V.02	INFORME DE RESULTADOS DE ENSAYOS DE APTITUD	
Página 14 de 14	Vigente desde: 2024-10-15	N° de Registro: 033/2024

recomendado en la norma ISO/IEC 17025 para el aseguramiento de la calidad de las mediciones.

- Se sugiere en todos los casos, la validación del método de ensayo, la implementación de un procedimiento de control interno de calidad, el control metrológico de los equipos.
- Se recomienda realizar una evaluación del sesgo de las mediciones con el fin de tomar acciones de mejora que puedan ayudar a corregir los errores sistemáticos asociados a una medición.
- Se recomienda la participación rutinaria en Rondas de Ensayos de Aptitud con el fin de demostrar su mejora o para demostrar la permanencia de su buen desempeño. La Unidad de Metrología Química y el Comité Científico Técnico agradecen el interés y la colaboración de los participantes en la realización de este Ensayo de Aptitud.

15. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

ISO/IEC 17043:2023. "Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers".

ISO 13528:2022. "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"

NB/ISO/IEC 17025:2018. "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración".

Thompson, M., Ellison, S. L., & Wood, R. (2006). The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 78(1), 145-196

Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML. Organización Internacional de Normalización, impresa en Suiza, ISBN 92-67-10188-9, primera edición, 1993. Corregida y reimpressa en 1995.

ISO 33405:2024. Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability.

American Public Health Association. (2023). Standard methods for the examination of water and wastewater (24th ed.). American Public Health Association.