



PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD PEEC | QUÍMICA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

PROGRAMA ANIONES EN AGUA DE CONSUMO HUMANO: SUBPROGRAMA DETERMINACIÓN DE NITRITOS Y FLUORUROS EN AGUA POTABLE

INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD | SALUD AMBIENTAL | CÓDIGO RONDA-AÑO: SP8 - 2019 VERSIÓN: 03



RG-04-IT-751.01-002.
Versión 0.
Fecha 15/07/2019

INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
SECCIÓN METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS
UNIDAD DE COORDINACIÓN DE ENSAYOS DE APTITUD.

Av. Marathon 1000, Ñuñoa. Santiago. Chile.
Código Postal 7780050.

www.ispch.cl

Coordinador PEEC:

QF. María Natalia Gutiérrez Vargas

Autorizado por:

Jefe Departamento Salud Ambiental
Dra. Isel Cortés Nodarse.

Informe Ronda -Año: SP8-2019

Fecha: 04 / 02 / 2020

Versión N°: 03

Contacto:

Oficina de Informaciones, Reclamos y Sugerencias (OIRS)

Lunes a Jueves de 08:00 a 17:30 horas

Viernes de 08:00 a 16:30 horas

Fono: +56 2 25755600 – +56 2 25755601

<http://www.ispch.cl/oirs/>



PROGRAMA EVALUACIÓN EXTERNA DE LA CALIDAD SUBPROGRAMA DETERMINACIÓN DE NITRITOS Y FLUORUROS EN AGUA POTABLE

CONTENIDO

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | LISTA DE PARTICIPANTES..... | 04 |
| 2. | RESPONSABLES..... | 05 |
| 3. | INTRODUCCIÓN..... | 05 |
| 4. | MATERIAL DE ENSAYO..... | 05 |
| 5. | CRONOGRAMA..... | 07 |
| 6. | ANÁLISIS ESTADÍSTICO..... | 07 |
| 7. | RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES..... | 08 |
| 8. | ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS..... | 09 |
| 9. | EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO..... | 09 |
| 10. | COMENTARIOS Y SUGERENCIAS..... | 10 |
| 11. | REFERENCIAS..... | 10 |
| 12. | ANEXOS..... | 11 |

1. LISTADO DE PARTICIPANTES

| | |
|--|---------------|
| ALS LIFE SCIENCES CHILE S.A. | COLINA |
| BIOTECMAR SERVICIOS UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN | TALCAHUANO |
| CENTRO DE ANÁLISIS QUÍMICO - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y PROCESO DE MINERALES | ANTOFAGASTA |
| CESMEC S.A SEDE IQUIQUE | ALTO HOSPICIO |
| CESMEC S.A SEDE SANTIAGO | COLINA |
| CESMEC S.A. SEDE CONCEPCIÓN | CONCEPCIÓN |
| LABORATORIO AMBIENTAL / SEREMI DE SALUD ARAUCANÍA | TEMUCO |
| LABORATORIO AMBIENTAL DE VIÑA DEL MAR DE LA SEREMI DE SALUD REGIÓN VALPARAÍSO | VIÑA DEL MAR |
| LABORATORIO AMBIENTAL DEL MAULE / SEREMI DE SALUD MAULE | TALCA |
| LABORATORIO AMBIENTAL LLANQUIHUE / SEREMI DE SALUD REGIÓN DE LOS LAGOS | PUERTO MONTT |
| LABORATORIO AMBIENTAL O'HIGGINS SEREMI DE SALUD O'HIGGINS | RANCAGUA |
| LABORATORIO AMBIENTAL REGIÓN ARICA Y PARINACOTA | ARICA |
| LABORATORIO DE ALIMENTOS-UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE | VALDIVIA |
| LABORATORIO DE SALUD AMBIENTAL CONCEPCIÓN | CONCEPCIÓN |
| LABORATORIO DE SALUD PÚBLICA | COPIAPÓ |
| LABORATORIO DE SALUD PÚBLICA DE LA SEREMI DE SALUD MAGALLANES, PUNTA ARENAS | PUNTA ARENAS |
| LABORATORIO DE SALUD PÚBLICA DE OSORNO | OSORNO |
| LABORATORIO DE SALUD PÚBLICA, AMBIENTAL Y LABORAL DE CHILLÁN | CHILLÁN |
| LABORATORIO DEL AMBIENTE BÍO BÍO / SEREMI DE SALUD BÍO BÍO | LOS ÁNGELES |
| LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI DE SALUD AYSÉN | AYSÉN |
| LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI DE SALUD REGIÓN COQUIMBO | LA SERENA |
| LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI SALUD REGIÓN DE LOS RÍOS | VALDIVIA |
| LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI SALUD TARAPACÁ | IQUIQUE |
| LABORATORIO ENVIROMENTAL SERVICES DE SGS CHILE, SEDE SANTIAGO | PUDAHUEL |
| LABORATORIO LECYCA UNIVERSIDAD DEL BÍO BÍO | CHILLÁN |

| | |
|---|----------------|
| LABORATORIO SANITARIO AMBIENTAL SEREMI SALUD RM | SANTIAGO |
| LABORATORIO SATÉLITE PUERTO NATALES | PUERTO NATALES |
| VIAMED TECHNICAL LABORATORY S.A. | ÑUÑO A |

2. RESPONSABLES

2.1. Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- QF. María Natalia Gutiérrez Vargas – Coordinador de Ensayos de Aptitud

2.2. Colaboradores:

- Oco. Claudia Núñez Cepeda (Elaboración del Material de Referencia del Ensayo de Aptitud)
- Tec. Gabriel Zambrano Muñoz (Preparación, embalaje y etiquetado de ítems de ensayo)
- Ing. Karina González Navea (Revisión Informe)
- Ing. Marcelo Soto Varas (Revisión Informe)

3. INTRODUCCIÓN

El presente informe corresponde a la evaluación del ensayo de intercomparación del Subprograma "DETERMINACIÓN DE NITRITOS Y FLUORUROS EN AGUA POTABLE". Este ensayo corresponde a la cuantificación de Nitritos y Fluoruros en agua potable, de un material elaborado por el Área de Química Inorgánica Metrológica y corresponde a una herramienta utilizada para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en laboratorios de ensayos que realizan análisis de aguas. Esta ronda de ensayo de aptitud de tipo interlaboratorio de participación simultánea es realizada por el ISP desde el año 2007 para satisfacer los requerimientos de Laboratorios que requieren realizar control o vigilancia de acuerdo a el "Reglamento de servicios de agua destinados al consumo humano" (Decreto Supremo N° 735 del MINSAL), Artículo 8 Elementos esenciales (Fluoruro), Elemento o sustancia no esencial (Nitrito) y el Ministerio de Salud, Norma General Técnica N°105, Norma de uso de fluoruros en la prevención Odontológica. Resolución Exenta N°727 del 27 de Octubre de 2008.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El ítem de ensayo enviado contiene aproximadamente 60 y 30 mL aproximadamente de agua potable para determinación cuantitativa de los analitos Fluoruros y Nitritos respectivamente, envasados para nitritos en un envase de plástico protegido de la luz, tapa rosca boca angosta y para el ítem de fluoruros en un frasco de plástico boca angosta de polietileno de alta densidad (HPDE) no fluorinado previamente acondicionado, sellado, etiquetada y codificada.

El material de ensayo para análisis de Fluoruros y Nitritos correspondió a un material preparado y caracterizado por el área de Metrología Química Inorgánica del Instituto de Salud Pública de Chile.

La evaluación de homogeneidad del ítem de ensayo preparado fue analizada en duplicado, 10 muestras obtenidas aleatoriamente utilizando la siguiente metodología:

Tabla N° 1

Métodologías de análisis

| Componente/analito | Método |
|--------------------|---|
| Fluoruros | Referencia Método de ensayo Oficial, Manual SISS. ME-06-2007. |
| Nitritos | Referencia Método de ensayo Oficial, Manual SISS. ME-17-2007. |

Tabla N° 2

Resultados evaluación de homogeneidad

| Componente/analito | n | Criterio aceptabilidad | Resultado test |
|--------------------|----|--|----------------|
| Fluoruros | 10 | $S^2_{sam} (0,001) < \text{Valor crítico C} (0,01)$ | Aceptable |
| Nitritos | 10 | $S^2_{sam} (0,0049) < \text{Valor crítico C} (0,03)$ | Aceptable |

n: número de muestras ensayadas en duplicado

La evaluación de estabilidad está basada de acuerdo al criterio presentado en ISO 13528

Tabla N°3:

Resultados Test de Estabilidad

| Componente/analito | n | Criterio aceptabilidad | Resultado test |
|--------------------|---|---|----------------|
| Fluoruros | 4 | $ X (2,099) - Y (1,98) < 0,3 \times \text{Spt} = 0,29$ $b1 (0,0065) < t_{0,95 ; n=2} (2,57)$ | Aceptable |
| Nitritos | 4 | $ X (3,387) - Y (3,432) < 0,3 \times \text{Spt} = 0,44$ $b1 (0,0168) < t_{0,95 ; n=2} (2,26)$ | Aceptable |

n: número de muestras ensayadas en duplicado

El resultado del test de homogeneidad y estabilidad realizado a los ítems de ensayo entregó los siguientes resultados demostrando que el material es estable para los fines previstos

Tabla N°4:

Valor Asignado para la evaluación de desempeño de la ronda se estableció según valor de Referencia del Test de Homogeneidad acompañado de incertidumbre combinada (Homogeneidad, estabilidad y caracterización).

| Componente/Analito | Valor Asignado $\pm U_{(k=2)}$ | Trazabilidad |
|--------------------|---|--------------------------|
| Fluoruros | 2,01 mg/L $^{-}F \pm 0,078$ mg/L ^{-}F | Trazable a NIST SRM 3183 |
| Nitritos | 3,39 mg/L $^{-}NO_2 \pm 0,26$ mg/L $^{-}NO_2$ | Trazable a NIST SRM 8040 |

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipulación e indicaciones prácticas de seguridad a tomar en cuenta, durante el desarrollo del ensayo. Se recomendó a los participantes el uso de métodos y técnicas analíticas rutinarias del laboratorio, considerando los ítems como muestras de rutina.

5. CRONOGRAMA

- 5.1. **Envío de material de ensayo**
28 / 05 / 2019
- 5.2. **Fecha límite de envío de resultados de los laboratorios participantes (Plazo de respuesta)**
20 / 06 / 2019
- 5.3. **Fecha publicación informe parcial en Portal PEEC**
05 / 07 / 2019

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Luego del cierre de la ronda, los resultados son recolectados. Se evaluó la existencia de datos anómalos, en base al método estadístico de Grubbs, una vez establecidos éstos, y sin ser excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico.

El análisis estadístico se basó en el valor asignado por Test de Homogeneidad con Desviación Estándar de la evaluación de aptitud calculada por Horwitz.

Los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (z-score).

Para el desempeño de los resultados de los participantes, los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

Dónde;

z : Valor z, z-score

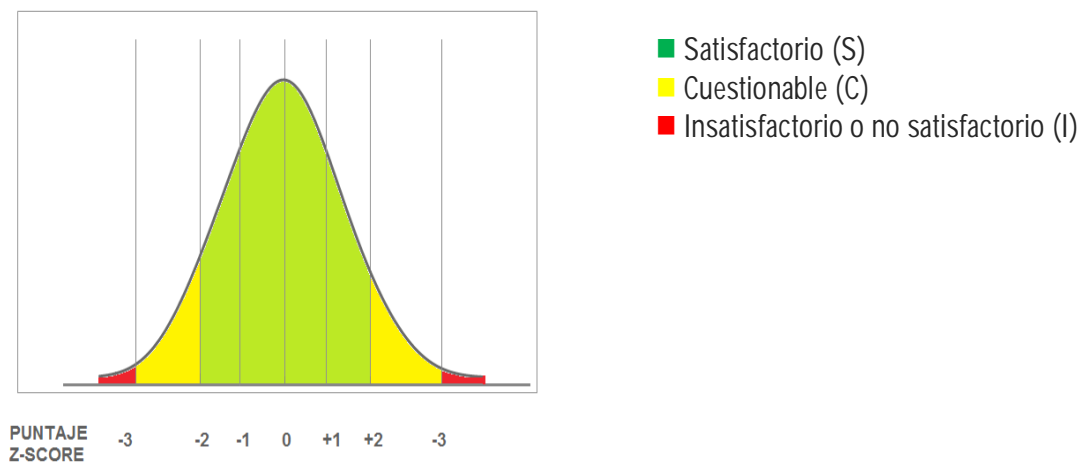
x : Resultado del participante

X : Valor asignado

$\hat{\sigma}$: Desviación estándar de la evaluación de aptitud

Figura1.

Valor de z-score y criterios de aceptabilidad



$|z| \leq 2$: es decir, entre -2,00 y +2,00 el desempeño es **SATISFACTORIO**

$2 < |z| < 3$: entre -2,01 y -2,99 y; entre +2,01 y +2,99 el desempeño es **CUESTIONABLE**

$|z| \geq 3$: el resultado del laboratorio es **INSATISFACTORIO**, es decir, no satisfactorio.

Para fines de conservar la confidencialidad de los resultados y la evaluación de desempeño de los participantes, estos son reportados en el informe con el código CIL (Código de Identificación del Laboratorio), por lo cual el participante deberá ubicarse en las tablas y gráficas de acuerdo al código CIL asignado a su laboratorio para el año correspondiente de la presente ronda.

7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes para los diferentes analitos se presentan en las tablas N° 7 y 8 (ver anexo). De los 28 laboratorios adscritos, el 96,4 % enviaron resultados de al menos un parámetro (analito).

Se solicitó a los laboratorios reportar sus resultados con 2 cifras decimales para ambos analitos.

7.2.- Técnicas y métodos

Respecto de los métodos informados por los laboratorios que fueron utilizados para la determinación de los analitos se puede comentar que:

- Para determinación de Fluoruros utilizan los métodos SMEW&W 4500-F-C, Manual SISS ME-06-2007, SMEW&W 4110B, MINSAL Norma Uso Flúopr. Prev.Odont. 1998 y Método "In

House" (Ver Gráfica N°3).

- b) Para determinación de Nitritos utilizan los métodos SMEW&W 4500-NO₂-B, Manual SISS ME-17-2007, SMEW&W 4110B y Método "In House" (Ver Gráfica N°4).

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

En relación a la recopilación y al análisis de datos, la evaluación estadística reportó los siguientes resultados:

Tabla N° 5:

Resumen análisis estadístico para la evaluación de desempeño

| Parámetros | Fluoruros | Nitritos |
|--|-----------|-------------------------|
| | (mg/L F) | (mg/L NO ₂) |
| N° datos reportados (<i>n</i>) | 24 | 23 |
| Valor asignado (<i>X</i>) | 2,01 | 3,39 |
| Desviación estándar ensayo de aptitud ($\hat{\sigma}$) | 0,289 | 0,451 |
| N° valores anómalos | 1 | 1 |

En relación a los datos de la tabla N° 5, para fines de la evaluación de desempeño para los analitos el valor asignado fue establecido por Valor de Test Homogeneidad y la desviación estándar del ensayo de aptitud por Horwitz.

Tabla N° 6:

Resumen análisis estadístico robusto de la ronda por analito

| Parámetro | Media | Media Robusta | Mediana | MAD | MADe |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Analito | (mg/L F-mg/L NO ₂) | (mg/L F-mg/L NO ₂) | (mg/L F-mg/L NO ₂) | (mg/L F-mg/L NO ₂) | (mg/L F-mg/L NO ₂) |
| Fluoruros | 2,017 | 2,006 | 2,000 | 0,035 | 0,052 |
| Nitritos | 3,364 | 3,447 | 3,420 | 0,140 | 0,208 |

MAD: Desviación absoluta media, Mediana del valor absoluto de todas las desviaciones o mediana de las diferencias absolutas.

MADe: Desviación estándar de consenso.

En las tablas N° 7 y 8, se resumen los resultados reportados por cada participante y los z-score alcanzados.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

La evaluación de desempeño se estableció a través del modelo estadístico Horwitz, calculado con el valor asignado y la desviación estándar indicada en la tabla N° 5 del presente informe.

La calificación de z-score alcanzada y evaluación de desempeño respecto de la evaluación de análisis de aniones en agua potable, se puede observar en las tablas N°7 y 8, (ver anexo).

Los gráficos circulares de la evaluación de desempeño global por cada analito, la evaluación de desempeño de cada analito versus método de referencia informado por los participantes y distribución de z-score se presentan en anexos numerados desde gráfica N° 1.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) De un total de 28 laboratorios adscrito para esta ronda, el 96,4% envió resultados al menos para un parámetro.
- b) El 88,9% (24/27) de los laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Fluoruro.
- c) El 85,2% (23/27) de los laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Nitritos.
- d) Para el análisis estadístico del analito Fluoruros se presentó 1 dato anómalo.
- e) Para el análisis estadístico del analito Nitritos se presentó 1 dato anómalo.
- f) Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Fluoruro se mantuvo en 100% de satisfactoriedad.
- g) Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Nitritos ha disminuido al 95,7% de satisfactoriedad.
- h) El reporte de resultados por parte de los participantes fue con 2 decimales.
- i) Se sugiere revisar datos, cálculos y unidades, como posible causa de desviación de resultados para laboratorios que cuenten con un z-score dentro del rango de cuestionables o insatisfactorios, así como también cuando se observen tendencias por defecto o exceso para determinados analitos.
- j) La versión 3 de este Informe anula y reemplaza versión 2 del mismo. Esta nueva versión del Informe realiza aclaración en tabla N°4 e incorpora la codificación del registro en la portada, sin modificar el contenido del informe.
- k) La versión autorizada del informe final se encuentra publicada en página web institucional: www.ispch.cl

11. REFERENCIAS

1. *ISO 13528:2015 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*
2. NCh-ISO 17043:2011, Evaluación de la conformidad – requisitos generales para los ensayos de aptitud.
3. *Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A.*
4. *Thompson, M., Ellison, S.L.R and Wood, R. 2006. The International Harmonized Protocol for Proficiency*
5. *The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp. 145-196.*

12. ANEXOS

Tabla N° 7

Resultados de Fluoruros reportados, valores de Z-score y evaluación de desempeño.

| CIL | Resultados Unidades mg/L F | z-score | Evaluación de desempeño |
|----------|----------------------------------|---------|-------------------------|
| QAMA1702 | 2,07 | 0,21 | Satisfactoria |
| QAMA1704 | 1,98 | -0,1 | Satisfactoria |
| QAMA1709 | 1,95 | -0,2 | Satisfactoria |
| QAMA1712 | 1,96 | -0,17 | Satisfactoria |
| QAMA1713 | 2,11 | 0,35 | Satisfactoria |
| QAMA1714 | 2,02 | 0,04 | Satisfactoria |
| QAMA1717 | 1,98 | -0,1 | Satisfactoria |
| QAMA1719 | 2,04 | 0,11 | Satisfactoria |
| QAMA1721 | * | * | * |
| QAMA1722 | 2,00 | -0,03 | Satisfactoria |
| QAMA1723 | * | * | * |
| QAMA1724 | 2,03 | 0,07 | Satisfactoria |
| QAMA1725 | 2,00 | -0,03 | Satisfactoria |
| QAMA1728 | 1,86 | -0,51 | Satisfactoria |

| CIL | Resultados Unidades | z-score | Evaluación de desempeño |
|----------|------------------------|---------|-------------------------|
| | mg/L F | | |
| QAMA1732 | 2,04 | 0,11 | Satisfactoria |
| QAMA1734 | * | * | * |
| QAMA1740 | 1,94 | -0,24 | Satisfactoria |
| QAMA1741 | 2,04 | 0,11 | Satisfactoria |
| QAMA1742 | 2,13 | 0,42 | Satisfactoria |
| QAMA1749 | 1,99 | -0,07 | Satisfactoria |
| QAMA1751 | 2,33 | 1,11 | Satisfactoria |
| QAMA1752 | 2,00 | -0,03 | Satisfactoria |
| QAMA1754 | 2,01 | 0 | Satisfactoria |
| QAMA1778 | 2,00 | -0,03 | Satisfactoria |
| QAMA1781 | 2,02 | 0,04 | Satisfactoria |
| QAMA1789 | 2,00 | -0,03 | Satisfactoria |
| QAMA1798 | 1,90 | -0,38 | Satisfactoria |
| QAMA1801 | * | * | * |

*: No reporta resultados

Tabla N° 8

Resultados de Nitritos reportados, valores de Z-score y evaluación de desempeño.

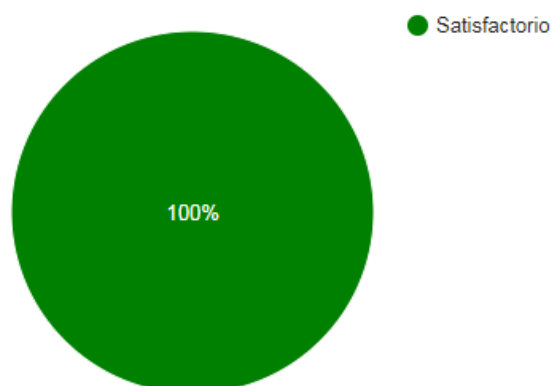
| CIL | Resultados Unidades | z-score | Evaluación de desempeño |
|----------|------------------------|---------|-------------------------|
| | mg/L NO ₂ | | |
| QAMA1702 | 3,71 | 0,71 | Satisfactoria |
| QAMA1704 | * | * | * |
| QAMA1709 | 3,25 | -0,31 | Satisfactoria |
| QAMA1712 | 3,81 | 0,93 | Satisfactoria |
| QAMA1713 | 3,68 | 0,64 | Satisfactoria |
| QAMA1714 | 3,39 | 0 | Satisfactoria |
| QAMA1717 | * | * | * |
| QAMA1719 | 3,63 | 0,53 | Satisfactoria |
| QAMA1721 | * | * | * |

| CIL | Resultados Unidades mg/L NO_2 | z-score | Evaluación de desempeño |
|----------|--|---------|-------------------------|
| QAMA1722 | 3,30 | -0,2 | Satisfactoria |
| QAMA1723 | 3,50 | 0,24 | Satisfactoria |
| QAMA1724 | 3,20 | -0,42 | Satisfactoria |
| QAMA1725 | 3,48 | 0,2 | Satisfactoria |
| QAMA1728 | 3,06 | -0,73 | Satisfactoria |
| QAMA1732 | 3,41 | 0,04 | Satisfactoria |
| QAMA1734 | 4,17 | 1,73 | Satisfactoria |
| QAMA1740 | 0,74 | -5,87 | Insatisfactoria |
| QAMA1741 | 3,41 | 0,04 | Satisfactoria |
| QAMA1742 | * | * | * |
| QAMA1749 | 3,28 | -0,24 | Satisfactoria |
| QAMA1751 | * | * | * |
| QAMA1752 | 3,28 | -0,24 | Satisfactoria |
| QAMA1754 | 3,32 | -0,16 | Satisfactoria |
| QAMA1778 | 3,51 | 0,27 | Satisfactoria |
| QAMA1781 | 3,45 | 0,13 | Satisfactoria |
| QAMA1789 | 3,64 | 0,55 | Satisfactoria |
| QAMA1798 | 3,73 | 0,75 | Satisfactoria |
| QAMA1801 | 3,42 | 0,07 | Satisfactoria |

*: No reporta resultados

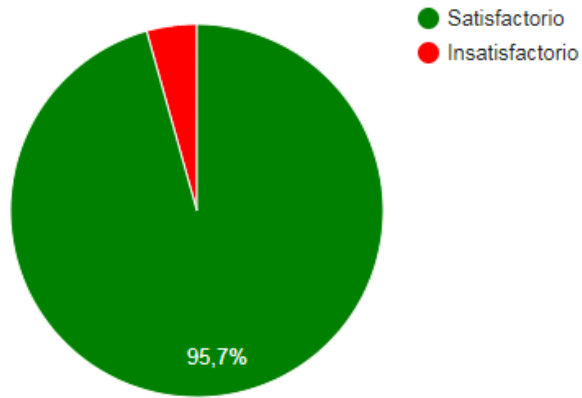
GRÁFICA N° 1

Evaluación de desempeño de Fluoruros



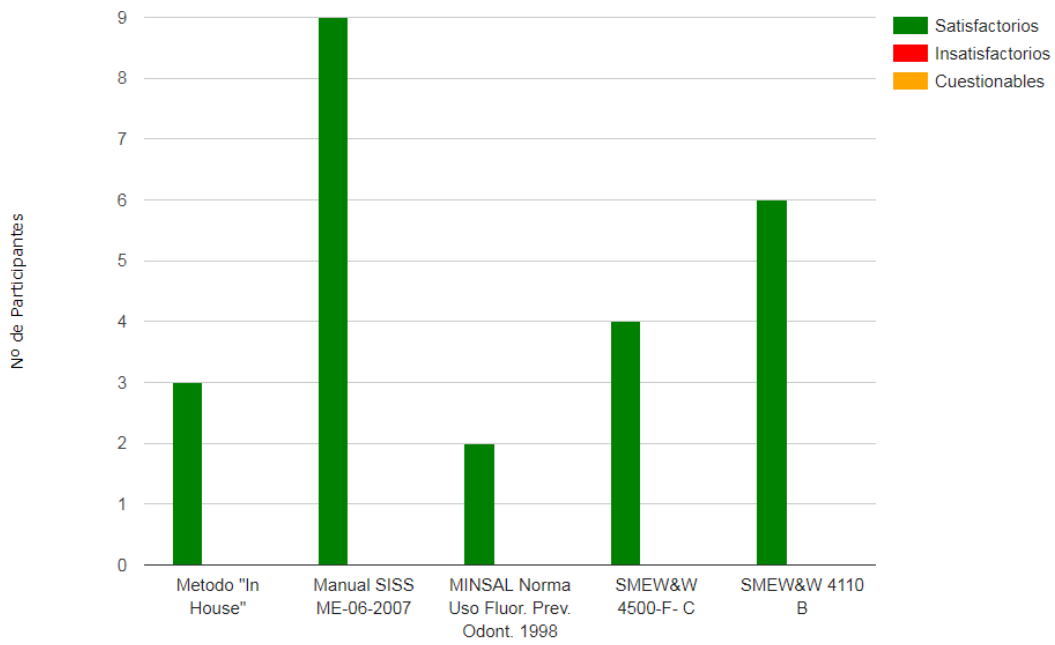
GRÁFICA N° 2

Evaluación de desempeño de Nitritos



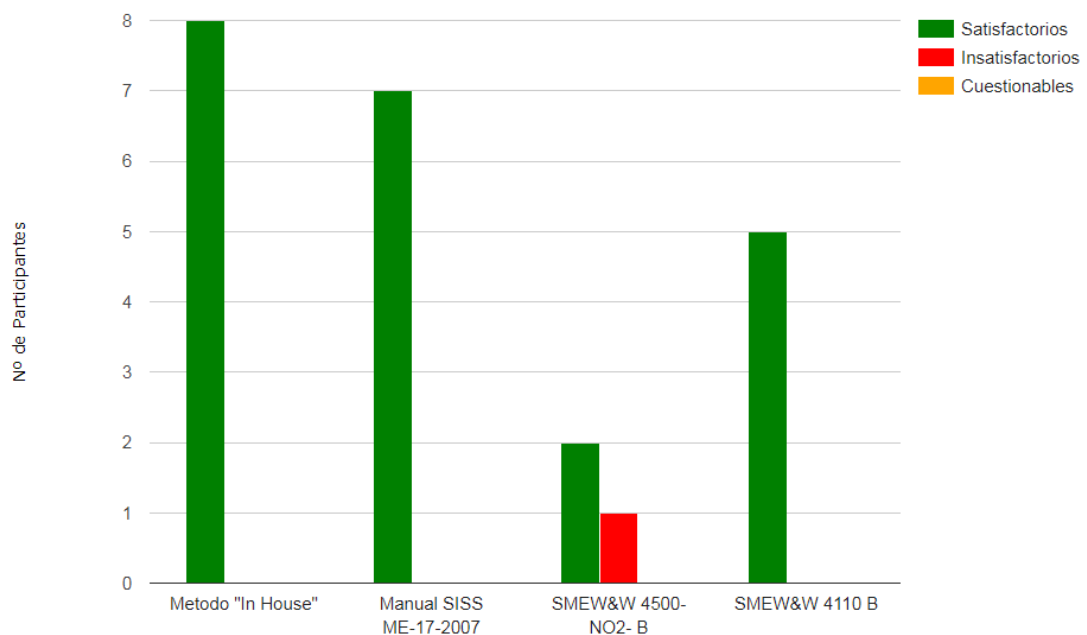
GRÁFICA N° 3.

Evaluación de desempeño según método utilizado por los laboratorios para determinación de Fluoruros.

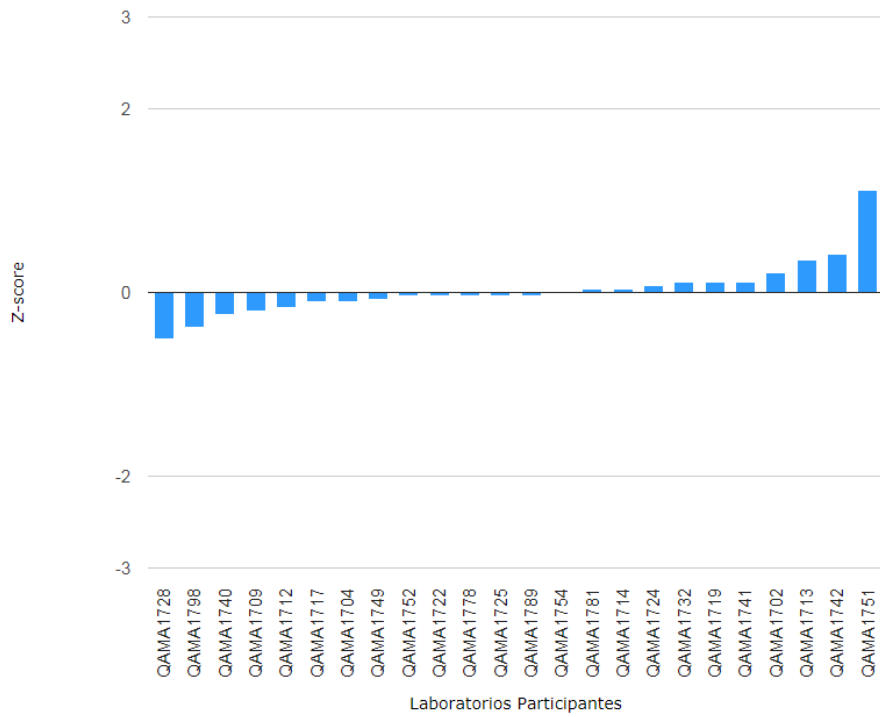


GRÁFICA N° 4.

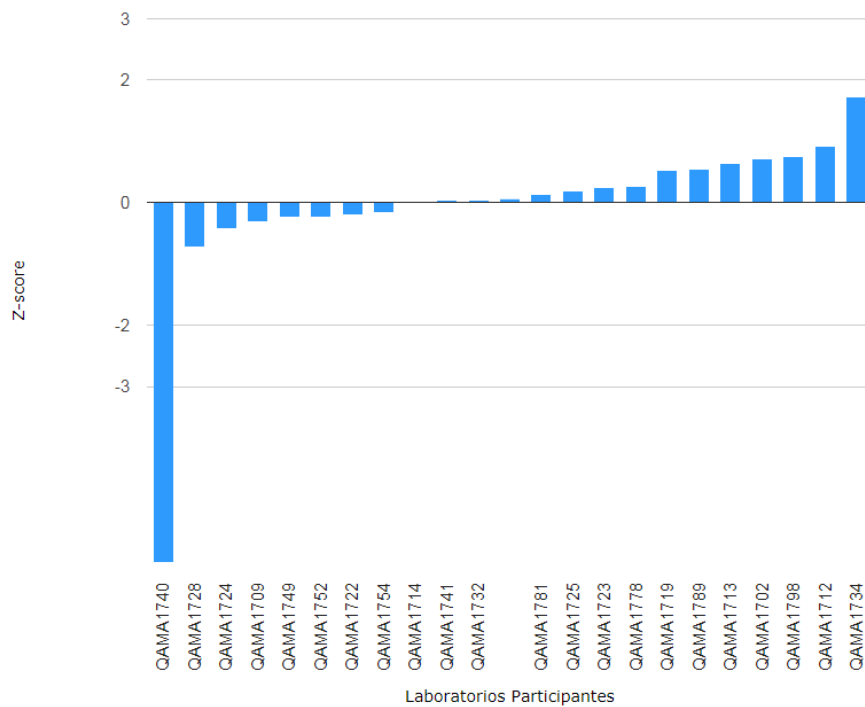
Evaluación de desempeño según método utilizado por los laboratorios para determinación de Nitritos.



GRÁFICA N° 5.
 Distribución de z-score para determinación de Fluoruros.

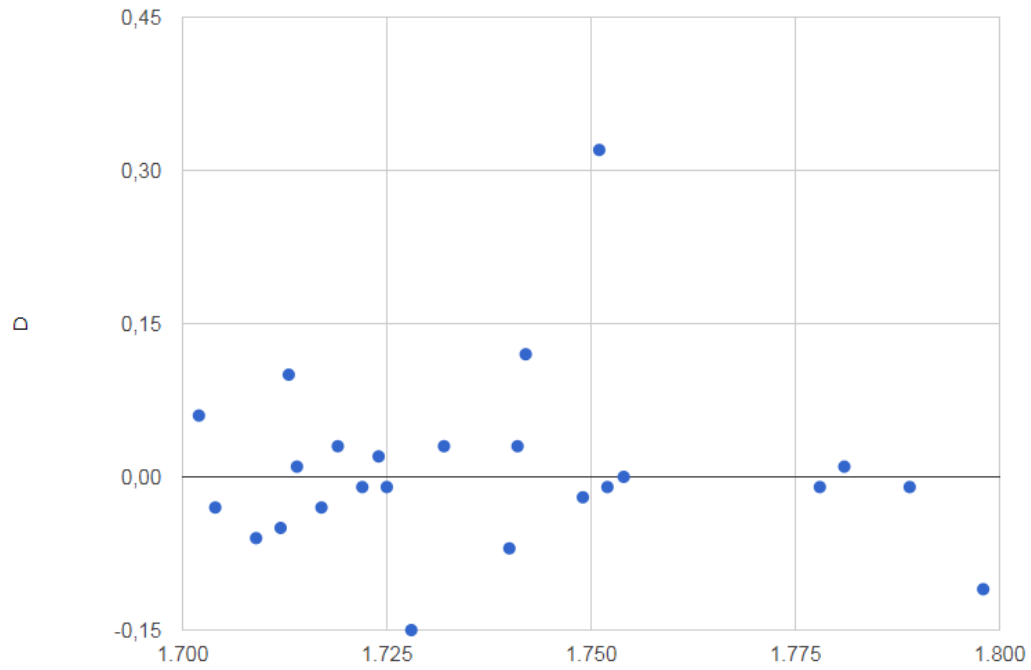


GRÁFICA N° 6.
 Distribución de z-score para determinación de Nitritos.



GRÁFICA N° 7.

Dispersión de datos para determinación de Fluoruros.



GRÁFICA N° 8.

Dispersión de datos para determinación de Nitritos.

