



**SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:
NITRITOS Y FLÚOR
INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD
PEEC SP8-2012**

**PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD
PEEC QUÍMICA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS**



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SECCION METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

Sección Metrología Ambiental y de Alimentos
Subdepartamento de Metrología y Desarrollo Tecnológico
Departamento Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.
18.12.2012 V.0

Aprobado por:

Rubén Verdugo C.
metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755475

CONTENIDO

LISTA DE PARTICIPANTES	2
RESPONSABLES	4
INTRODUCCIÓN	4
MATERIAL DE ENSAYO	4
CRONOGRAMA	5
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	5
RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC	7
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS	8
EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO	9
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS	9
GLOSARIO	10
REFERENCIAS	10
ANEXOS	11

1. LISTADO DE PARTICIPANTES

<i>5M S.A.</i>	<i>Talcahuano</i>	<i>Chile</i>
<i>Biotecmar Servicios</i>	<i>Talcahuano</i>	<i>Chile</i>
<i>Cesmec S.A</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>
<i>Cesmec S.A Sede Iquique</i>	<i>Iquique</i>	<i>Chile</i>
<i>Cesmec S.A. Sede Talcahuano</i>	<i>Talcahuano</i>	<i>Chile</i>
<i>Corthorn Quality Chile S.A</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>
<i>GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>
<i>GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio-Sede Concepción</i>	<i>Concepción</i>	<i>Chile</i>
<i>Intertek Labs And Testing Chile S.A.</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental de San Felipe - SEREMI de Salud Región de Valparaíso</i>	<i>Valparaíso</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental de Viña del Mar- SEREMI de Salud Región Valparaíso</i>	<i>Viña del Mar</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental del Maule - SEREMI de Salud Región Maule</i>	<i>Talca</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental Llanquihue - SEREMI de Salud Región de Los Lagos</i>	<i>Puerto Montt</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental Ñuble Delegación Provincial Ñuble - SEREMI de Salud Región del Bío Bío</i>	<i>Chillán</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental O'Higgins - SEREMI de Salud Región Libertador B. O'Higgins</i>	<i>Rancagua</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental - SEREMI de Salud Región Arica y Parinacota</i>	<i>Arica</i>	<i>Chile</i>

<i>Laboratorio Ambiental y Ocupacional - SEREMI de Salud Región de Antofagasta</i>	<i>Antofagasta</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Ambiental - SEREMI de Salud Araucanía</i>	<i>Temuco</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio de Alimentos - Universidad Austral de Chile</i>	<i>Valdivia</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio de Alimentos y Agua Instituto de Agroindustria</i>	<i>Temuco</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio de Nutrición Animal y Medio Ambiente</i>	<i>Osorno</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio de Salud Pública - SEREMI de Salud Región de Magallanes y Antártica Chilena</i>	<i>Punta Arenas</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio de Servicios Avanzados Labser Ltda.</i>	<i>Rancagua</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente Bío Bío - SEREMI de Salud Región del Bio Bío</i>	<i>Los Ángeles</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente Osorno - SEREMI de Salud Región de los Lagos</i>	<i>Osorno</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Aysén</i>	<i>Puerto Aysén</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Región Coquimbo</i>	<i>La Serena</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente - SEREMI Salud Región de los Rios</i>	<i>Valdivia</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio del Ambiente - SEREMI Salud Región de Tarapacá</i>	<i>Iquique</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Lecyca Universidad del Bío Bío</i>	<i>Chillán</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Sanitario Ambiental - SEREMI Salud Región Metropolitana</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Satélite de Marea Roja Castro - SEREMI de Salud Región de los Lagos</i>	<i>Castro</i>	<i>Chile</i>
<i>Laboratorio Satélite - SEREMI de Salud Magallanes</i>	<i>Puerto Natales</i>	<i>Chile</i>
<i>Subdepartamento del Ambiente, Instituto de Salud Pública de Chile</i>	<i>Santiago</i>	<i>Chile</i>

2. RESPONSABLES

El responsable del desarrollo de esta ronda fué:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)

El personal que colaboró en el desarrollo de la ronda fue:

- QF. Soraya Sandoval (revisión de protocolo e informe)
- T. Claudia Nuñez (preparación de ítems de ensayo y envasado)
- T. Diego Ruiz (preparación de ítems de ensayo, envasado, embalaje)

3. INTRODUCCIÓN

El presente informe corresponde a la evaluación de la Ronda de ensayos de aptitud del Subprograma "Aniones en Aguas, dirigido al análisis de Flúor y Nitritos" denominado SP8-2012 y que fue desarrollado por el PEEC- Química Ambiental y de Alimentos de la Sección metrología ambiental y de alimentos.

4. MATERIAL DE ENSAYO - ENVÍO

El material de ensayo enviado al laboratorio consistió en dos muestras de aproximadamente 60 mL: Una muestra para determinación de Flúor y una muestra para determinación de Nitrito en una matriz de agua, ambas debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos, sellados herméticamente, y dispuestos dentro de una bolsa con sello de garantía ISP, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

El Item de ensayo de Nitrito correspondió a un material de referencia adquirido por el Instituto a RTC Corporation.

El Item de ensayo de flúor, fue elaborado por el Área de Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, del Instituto de Salud Pública de Chile, el cual se evaluó por el método de electrodo ion selectivo. Al realizar el test de homogeneidad se obtuvo un S_{sam^2} de $0.00000 < al c$ (Critical) de 0.00693 siendo aceptable este material como homogéneo.

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el ensayo de aptitud. Indicándose a los participantes que se debían cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo.

Se recomendó a los participantes el uso de los métodos rutinarios del laboratorio para analizar la muestra de ensayo, así como incluir, dentro de lo posible, la muestra, dentro de una partida analítica. Además, se solicitó a los participantes que informaran el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

El valor asignado al material de ensayo de acuerdo al certificado entregado por el proveedor es:

Analito	Valor	U
Nitrito - N (mg/L)	1,03	+/- 0,0241

El valor asignado al material de ensayo de acuerdo al valor de preparación y test de homogeneidad es:

Analito	Valor	S
Flúor (mg/L)	1,2	0,02

* Trazabilidad NIST SRM 3183

5. CRONOGRAMA

Envío de material de ensayo	08 de Octubre
Fecha límite de envío de resultados	07 de Noviembre
Fecha efectiva de envío del informe preliminar de ensayo de aptitud	13 de Diciembre

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Luego del cierre de la ronda, los resultados son compilados y analizados estadísticamente.

Se evaluaron estadísticamente los datos anómalos en base al método estadístico de Grubbs. Una vez establecido los datos anómalos, sin ser estos excluidos, se procede a realizar la evaluación estadística de los resultados.

Para ayudar en la detección de tendencias y lograr la comparación de diferentes resultados de análisis cuantitativos, derivados de distintos métodos de análisis, material de ensayo y concentración del analito, los resultados de los análisis obtenidos por los laboratorios son transformados a un indicador de desempeño conocido como z-score.

6.1. z-score:

El z-score estima el error que existe entre el resultado informado por el laboratorio participante y el valor asignado del material de ensayo, y la desviación estándar del ensayo de aptitud. El z-score es definido por la siguiente ecuación, para esta evaluación:

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

Donde:

Z= Valor Z-score

X= Concentración reportada del analito en el material de ensayo

X_a= Valor asignado o de referencia

σ_{pt}= Desviación estándar del ensayo de aptitud.

El valor asignado para la evaluación del contenido de Flúor y Nitrito, se obtuvo en base a los datos obtenidos del test de homogeneidad y valor de certificador respectivamente. Por lo tanto, la desviación estándar de cada analito, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

$$\sigma = 0,02 c^{0.8495}$$

Donde:

c es la concentración expresada en fracción de masa (%=10⁻², mg/kg=10⁻⁶).

Los criterios de aceptabilidad, están definidos por el valor obtenido por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

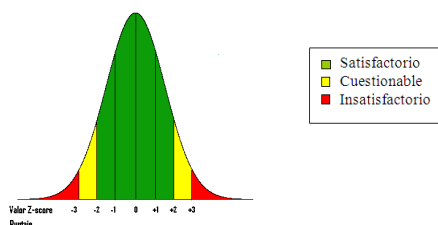


Figura1. Valor de Z-score y criterios de aceptabilidad

[Z] ≤2: es decir, entre -2,00 y +2,00 el resultado del laboratorio es “satisfactorio”.

$2 < [Z] < 3$: es decir, entre $-2,01$ y $-2,99$ y; entre $+2,01$ y $+2,99$ el resultado del laboratorio es "cuestionable".

$[Z] \geq 3$: el resultado del laboratorio es "no satisfactorio", es decir, insatisfactorio.

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al CIL (código Identificación de Laboratorio) asignado a su laboratorio.

7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 2 que se encuentra en los anexos:

Flúor: De los 35 laboratorios adscritos 20 enviaron resultados evaluables dentro del plazo establecido.

Nitritos: De los 35 laboratorios adscritos 19 enviaron resultados evaluables dentro del plazo establecido.

7.2.- Métodos

Respecto de los métodos informados por los laboratorios que fueron utilizados para la determinación de los analitos se puede comentar que en el caso de flúor se utiliza con mayor frecuencia el método electrodo ión selectivo. Aunque también se indica el uso de cromatografía iónica.

Para nitritos los laboratorios reportan principalmente el uso de cromatografía iónica. Las gráficas a continuación (1 y 2) ilustran los métodos de ensayos para flúor y nitritos en aguas reportados por los participantes.

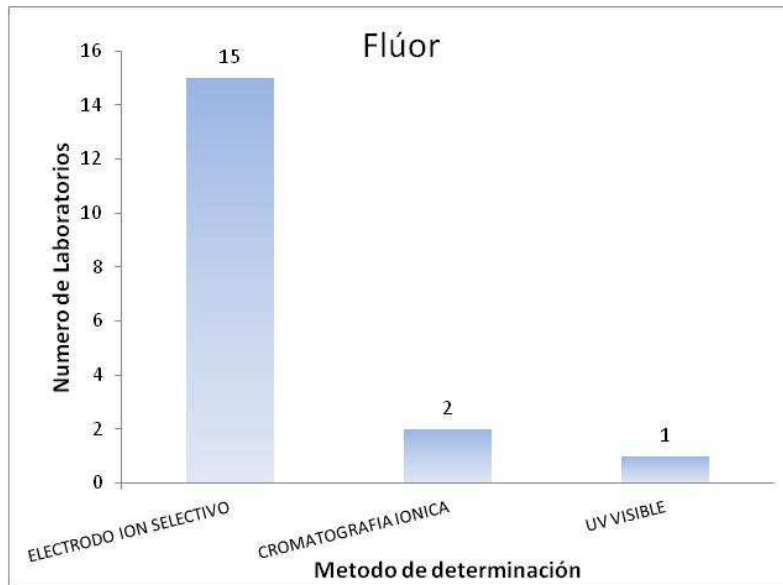


Grafico1. Método de determinación informado por los participantes para flúor.

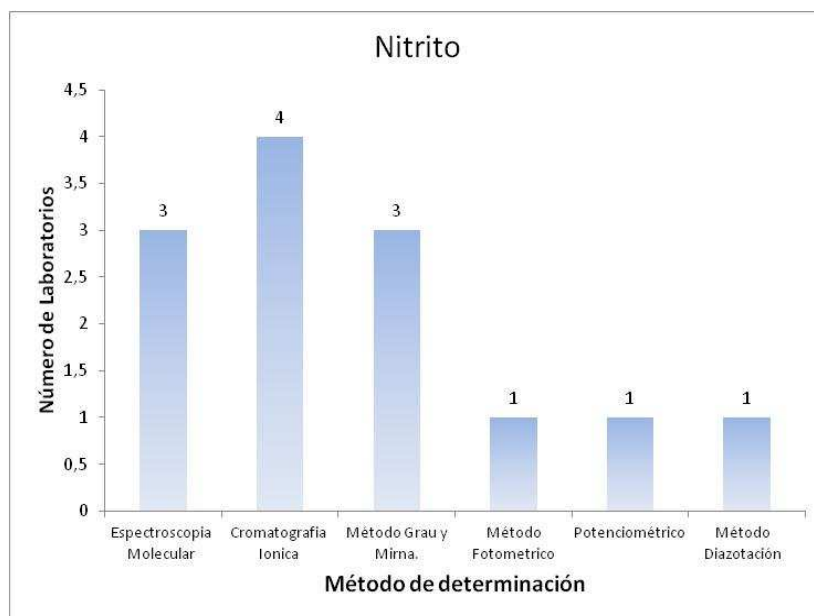


Grafico 2. Método de determinación informado por los participantes para Nitrito.

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

En relación a la evaluación estadística se indican los siguientes resultados:

Tabla N° 1: Resumen análisis estadístico muestra

Parámetros	Flúor (mg/L)	Nitrito (mg/L)
n	20	19
Valor asignado	1,2	1,03
σ_{pt}	0,18	0,164
Nº anómalos	0	1

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 2 (en anexos) se señalan los resultados z-score obtenidos.

Se realizaron los gráficos (ver anexos) de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios para cada analito. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

Asimismo, se elaboraron gráficas circulares para expresar los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso de Flúor y Nitritos.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

La calificación respecto de la evaluación de los aniones en agua se puede observar en la tabla N° 2.

Los gráficos circulares de la evaluación de desempeño por cada parámetro analizado se encuentran en los anexos.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) Respecto a los métodos de análisis se indica principalmente el uso del método electrodo ión selectivo para determinación de fluoruro y de cromatografía iónica para determinación de Nitritos.
- b) En relación a los resultados parciales, los resultados informados para flúor presentan un porcentaje de resultados satisfactorios del 100%, y los resultados informados para nitritos indican un 95% de resultados satisfactorios.
- c) El laboratorio QAA0518 no fue incluido en el análisis ya que envió dos resultados para cada analito con el mismo código de Laboratorio (CIL).

- d) Tres Laboratorios no fueron incluidos en el Análisis por informar un código erróneo en la planilla de resultados.
- e) Existiendo valores de Z-score cuestionables o superiores a [3] es importante que dichos laboratorios evalúen las causas del error del resultado, desde el punto de vista de cálculos de resultados y/o proceso analítico, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.
- f) La versión oficial del presente informe se publicará en la página Web: www.ispch.cl.

11. GLOSARIO

Material de Referencia (MR): Es el material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o la asignación de valores a los materiales.

Valor de Referencia: Un valor que sirve como referencia de comparación previamente acordada y el cual deriva de:

A.- Un valor establecido o teórico, basado en principios científicos.

B.- Un valor asignado o certificado, basado en el trabajo experimental de algunas organizaciones nacionales e internacionales.

C.- Un valor consensuado o certificado, basado en el trabajo experimental colaborativo bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería.

D.- Cuando a), b) y c) no están disponibles, la experimentación de una cantidad (mensurable), es decir, la medida de una población especificada de medidas.

Desviación estándar (σ , *SD*): Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la medida en la distribución de valores.

z-score: Puntuación estadística estándar, puntuación típica, puntuación de la Z. El *Z-score* es el valor de una medida en un individuo dado comparado con un grupo similar, se calcula, en base a la media y la desviación estándar del grupo o el valor de referencia establecido, es decir, representa el número de SD por encima o debajo del valor medio o de referencia

12. REFERENCIAS

1. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
2. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by Interlaboratory comparisons.
3. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
4. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.

13. ANEXOS

Tabla N° 2. Resultados de Flúor y Nitrito reportados por los laboratorios, valores de Z-score y evaluación.

Código Laboratorio	Flúor (mg/L)	Z-score	E	Nitrito (mg/L)	Z-score	E
QAA-0488	1,27	0,37	S	1,12	0,55	S
QAA-0492	1,13	-0,37	S	1,91	5,36	I
QAA-0498	1,24	0,21	S	***		
QAA-0500	1,23	0,16	S	1,20	1,04	S
QAA-0502	1,21	0,05	S	***		
QAA-0524	***		S	1,13	0,61	S
QAA-0540	1,20	0,00	S	1,02	-0,06	S
QAA-0542	1,21	0,05	S	***		
QAA-0556	1,20	0,00	S	1,21	1,10	S
QAA-0562	1,33	0,70	S	***		
QAA-0564	1,14	-0,32	S	1,10	0,43	S
QAA-0570	1,19	-0,05	S	0,93	-0,61	S
QAA-0572	1,20	0,00	S	0,92	-0,67	S
QAA-0574	***		S	0,95	-0,49	S
QAA-0576	1,22	0,11	S	1,04	0,06	S
QAA-0578	1,20	0,00	S	1,22	1,16	S
QAA-0582	1,20	0,00	S	1,07	0,24	S
QAA-0596	1,20	0,00	S	1,15	0,73	S
QAA-0618	1,13	-0,37	S	1,24	1,28	S
QAA-0624	***		S	1,10	0,43	S
QAA-0644	1,19	-0,05	S	1,11	0,49	S
QAA-0662	1,19	-0,05	S	1,08	0,30	S
QAA-0674	1,14	-0,32	S	1,13	0,61	S

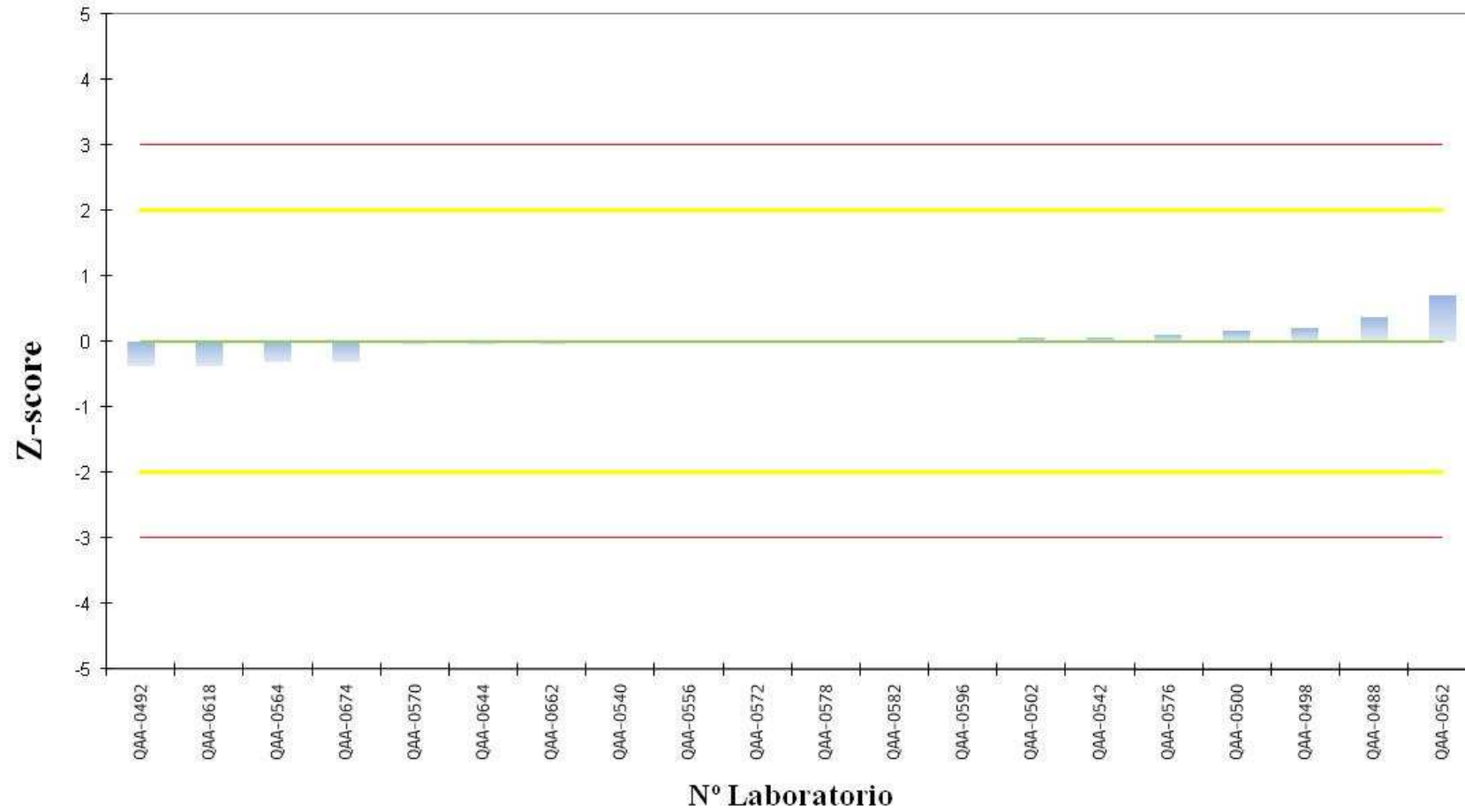
*: No envía planilla de resultados.

***: No informa resultado.

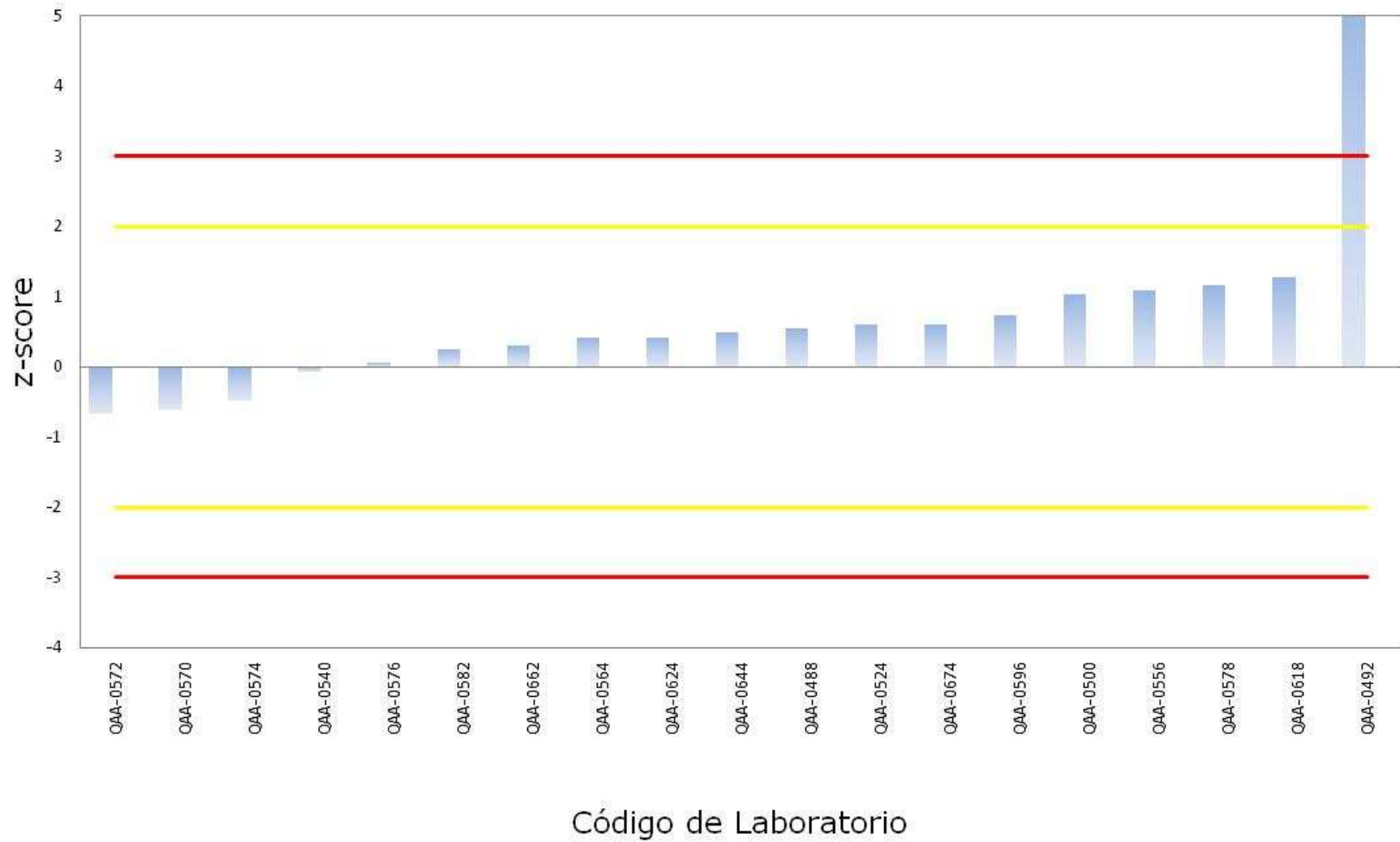
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Gráficas de distribución Z-score

**Flúor en agua, Ronda PEEC
SP8-2012
Distribución de Z-score.
Valor Asignado: 1,2 Unidades: mg/L.**



Nitrito en agua, Ronda SP8-2012
Distribución de z-score
Valor asignado: 1,03 mg/L



**Gráficas de Evaluación de
Desempeño**

Evaluación de desempeño para determinación de Flúor en aguas



Evaluación de desempeño para determinación de Nitritos

