



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

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:
NITRITO Y FLUOR



INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD
SP8-2013 V.0



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
SECCIÓN METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

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

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.
22.10.2013 v.0

Autorizado por:

**Jefe (S) Departamento Salud
Ambiental**

Q.F. Orialis Villarroel Gómez
metrologia@ispch.cl
Teléfono: (56)(2)5755605

CONTENIDO

1. Lista de participantes	2
2. Responsables	4
3. Introducción	4
4. Material de ensayo	4
5. Cronograma	5
6. Análisis estadístico	5
7. Resultados informados por los participantes del PEEC	7
8. Análisis estadístico de los resultados informados	7
9. Evaluación de desempeño	8
10. Comentarios y sugerencias	8
11. Referencias	8
12. Anexos	9

1. LISTA DE PARTICIPANTES

Laboratorio de Salud Ambiental Antofagasta SEREMI de Salud Región de Antofagasta	Antofagasta
Laboratorio Ambiental de SEREMI de Salud Región de Arica y Parinacota	Arica
Laboratorio de Marea Roja Castro SEREMI Salud Región de Los Lagos	Castro
Laboratorio Ambiental Ñuble Delegación Provincial Ñuble SEREMI de Salud del Bío Bío	Chillán
Laboratorio Lecyca Universidad del Bío Bío	Chillán
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Concepción	Concepción
GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio	Concepción
Laboratorio de Salud Pública SEREMI de Salud Atacama	Copiapó
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Iquique	Iquique
Laboratorio del Ambiente SEREMI Salud Región Tarapacá	Iquique
Laboratorio de Salud Pública Ambiental, SEREMI de Salud Región de Coquimbo	La Serena
Laboratorio Ambiente Los Ángeles SEREMI de Salud del Bio- Bio	Los Ángeles
GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio. Sede Santiago	Metropolitana
Laboratorio de Nutrición Animal y Medio Ambiente Centro Regional de Investigación Remehue	Osorno
Laboratorio del Ambiente Osorno SEREMI Salud Región de los Lagos	Osorno
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Aysén	Puerto Aysén

Laboratorio del Ambiente Llanquihue SEREMI Salud Región Los Lagos	Puerto Montt
Laboratorio Satélite, Puerto Natales, SEREMI de Salud Magallanes	Puerto Natales
Laboratorio Salud Pública Ambiental y Laboral. Punta Arenas, SEREMI de Salud Magallanes	Punta Arenas
Laboratorio Ambiental SEREMI de Salud Región del Libertador Bernardo O'Higgins	Rancagua
Laboratorio de Análisis y de Servicios Avanzados (Labser) LTDA.	Rancagua
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Santiago	Santiago
Laboratorio Environmental Services de SGS Chile, Sede Santiago	Santiago
Intertek Labs & Testing Chile Spa Sede Santiago	Santiago
Laboratorio Sanitario Ambiental SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago
Sub Departamento del Ambiente Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago
Laboratorio Ambiental SEREMI de Salud Región del Maule	Talca
5M S.A.	Talcahuano
Laboratorio de Alimento y Agua Instituto de Agroindustria	Temuco
Laboratorio de Salud Pública, Ambiental y Laboral Secretaría Regional Ministerial de Salud Araucanía	Temuco
Laboratorio de Alimentos Inst. Medicina Preventiva Veterinaria Universidad Austral de Chile	Valdivia
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Región de los Ríos	Valdivia
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar Subsecretaría de Salud Pública Región Valparaíso	Viña del Mar

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)

Colaboradores:

- Soraya Sandoval (revisión de informe)
- Diego Ruiz (embalaje y envasado de ítems de ensayo)
- Rosario Mortecinos (embalaje y envasado de ítems de ensayo)

3. INTRODUCCIÓN

El presente informe corresponde a la evaluación de la ronda de ensayos de intercomparación del Subprograma (SP8) "Determinación cuantitativa de Flúor y nitritos", desarrollado por el PEEC Química Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP).

4. MATERIAL DE ENSAYO - ENVÍO

El material de ensayo enviado al laboratorio consistió en dos muestras, cada una de aproximadamente 60 mL de agua. Una destinada a la determinación de flúor y otra a la determinación de nitrito en una matriz de agua, ambas debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos y sellados herméticamente, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

El ítem de ensayo de nitrito correspondió a un material de referencia adquirido por el ISP a RTC Corporation. A partir del Material de Referencia se preparó el ítem de ensayo correspondiente a las instrucciones del fabricante.

El ítem 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. La evaluación del ítem se realizó por el método de electrodo ion selectivo (EIS). Al realizar el test de homogeneidad se obtuvo un S_{sam^2} de 0.00000 < al c (*Critical*) de 0.00073 siendo aceptable este material como homogéneo.

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

Analito	Valor	S
Flúor (mg/L)*	0,35	0,004

* Trazabilidad NIST

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.

A los participantes, se les recomendó analizar las muestras de ensayo utilizando los métodos rutinarios de análisis de sus laboratorios.

5. CRONOGRAMA

Envío de material de ensayo	09 de Julio 2013
Fecha límite de envío de resultados	07 de Agosto 2013
Fecha comprometida de publicación del Informe	22 de Agosto 2013
Fecha efectiva de publicación del informe	29 de Agosto 2013

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

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

Se evaluó la existencia de datos anómalos, en base al método estadístico de Grubbs, una vez establecidos estos, y sin ser excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

Para poder comparar los diferentes resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios, estos son transformados a valores estándares (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.

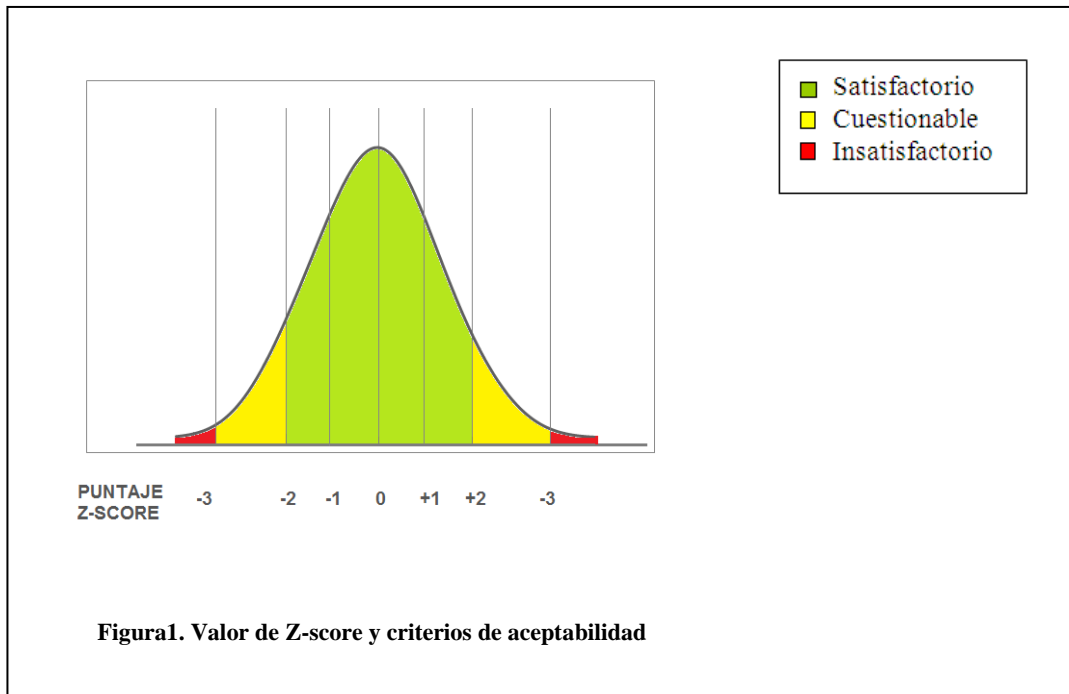
El valor asignado para la evaluación del flúor, se obtuvo en base a los datos obtenidos del test de homogeneidad. El valor asignado para la evaluación del nitrito fue calculado por valor consenso de los participantes. La desviación estándar de la ronda en ambos casos, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

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

Donde:

c es la concentración expresada en fracción de masa ($\%=10^{-2}$, $\text{mg/kg}=10^{-6}$).

Los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:



$[Z] \leq 2$: 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

De los 33 laboratorios adscritos: tres laboratorios no enviaron resultados, lo que se expresa en un 90% de respuesta general. Con los datos agrupados se establecen los datos anómalos. Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 2.

7.2.- TÉCNICAS Y MÉTODOS

La técnica informada por los laboratorios participantes para el análisis de flúor es Potenciometría-Electrodo Ion Selectivo y Cromatografía Ionica.

Se indican como métodos de referencia para el análisis de Flúor: Manual SISS ME-06-2007, SMEW&W 4110 B, MINSAL Norma Uso Flúor. Prev. Odont. 1998, SMEW&W 4500-F- C, Método "In House".

La técnica informada por los laboratorios participantes para el análisis de nitrito es E. Molecular-Colorimetría, Cromatografía Iónica u otro fundamento.

Se indican como métodos de referencia para el análisis de Nitrito: Manual SISS ME-17-2007, Método "In House", SMEW&W 4500-NO2- B, SMEW&W 4110 B.

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

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

Tabla N° 1: Resumen análisis estadístico muestra

Parámetros	Flúor (mg/L F ⁻)	Nitrito (mg/L NO ₂ ⁻)
n	26	26
Valor asignado	0,35	3,58
σ_{pt}	0,065	0,472
N° anómalos	1	3

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

Se presentan las gráficas de dispersión lineal, de los Z-score obtenidos por los laboratorios para la muestra. Indicándose los límites de satisfactorio e insatisfactorio (ver anexos). Se presentan gráficas circulares para expresar porcentualmente los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

El 96 % de los laboratorios que enviaron resultados de flúor presentó un desempeño satisfactorio Z-score ≤ 2 . El 4 % restante obtuvo resultados insatisfactorios.

El 84 % de los laboratorios que enviaron resultados de nitrito presentó un desempeño satisfactorio. El 16 % restante obtuvo resultados insatisfactorios.

En los anexos se indican y grafican los métodos de referencia asociados a cada evaluación. Así como las gráficas de desempeño para cada analito.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) Un valor anómalo se obtuvo para los laboratorios que reportaron flúor, correspondiente al código: QAMA-0711.
- b) Tres valores anómalos se obtuvo para los laboratorios que reportaron nitrito, correspondiente a los códigos: QAMA-0751, QAMA-0759 y QAMA-0761.
- c) Se sugiere a los laboratorios que obtuvieron desempeño insatisfactorio en la determinación de nitrito revisar las unidades en que reportaron sus resultados y las unidades solicitadas en el protocolo.

11. 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*.

Anexo 1.

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
QAMA0687	0,35	0,00	S	3,45	-0,26	S
QAMA0690	0,34	-0,15	S	***		
QAMA0693	0,39	0,61	S	3,45	-0,26	S
QAMA0694	***			3,77	0,41	S
QAMA0702	***			3,78	0,43	S
QAMA0705	0,36	0,15	S	3,6	0,05	S
QAMA0706	0,38	0,46	S	3,2	-0,79	S
QAMA0711	0,64	4,42	I	3	-1,22	S
QAMA0712	0,4	0,76	S	3,84	0,56	S
QAMA0714	0,31	-0,61	S	3,68	0,22	S
QAMA0715	0,37	0,30	S	***		
QAMA0718	0,29	-0,91	S	3,98	0,86	S
QAMA0719	0,33	-0,30	S	3,9	0,69	S
QAMA0722	0,36	0,15	S	***		
QAMA0723	0,35	0,00	S	4	0,90	S
QAMA0724	0,36	0,15	S	3,84	0,56	S
QAMA0729	0,36	0,15	S	3,62	0,10	S
QAMA0731	0,36	0,15	S	-		
QAMA0736	0,43	1,22	S	3,76	0,39	S
QAMA0738	*			*		
QAMA0740	0,32	-0,46	S	***		
QAMA0743	0,39	0,61	S	3,68	0,22	S
QAMA0747	0,3	-0,76	S	3,64	0,14	S
QAMA0751	0,37	0,30	S	1,15	-5,14	I
QAMA0752	-			3,72	0,31	S
QAMA0753	0,35	0,00	S	3,3	-0,58	S
QAMA0755	*			*		
QAMA0759	0,35	0,00	S	1,08	-5,28	I
QAMA0761	0,38	0,46	S	1,02	-5,41	I
QAMA0774	0,36	0,15	S	3,52	-0,12	S
QAMA0781	***			3,76	0,39	S
QAMA0783	***			3,35	-0,48	S
QAMA0784	0,34	-0,15	S	3,69	0,24	S

* : No envía planilla de resultados.

***: No informa resultado.

Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Anexo 2.

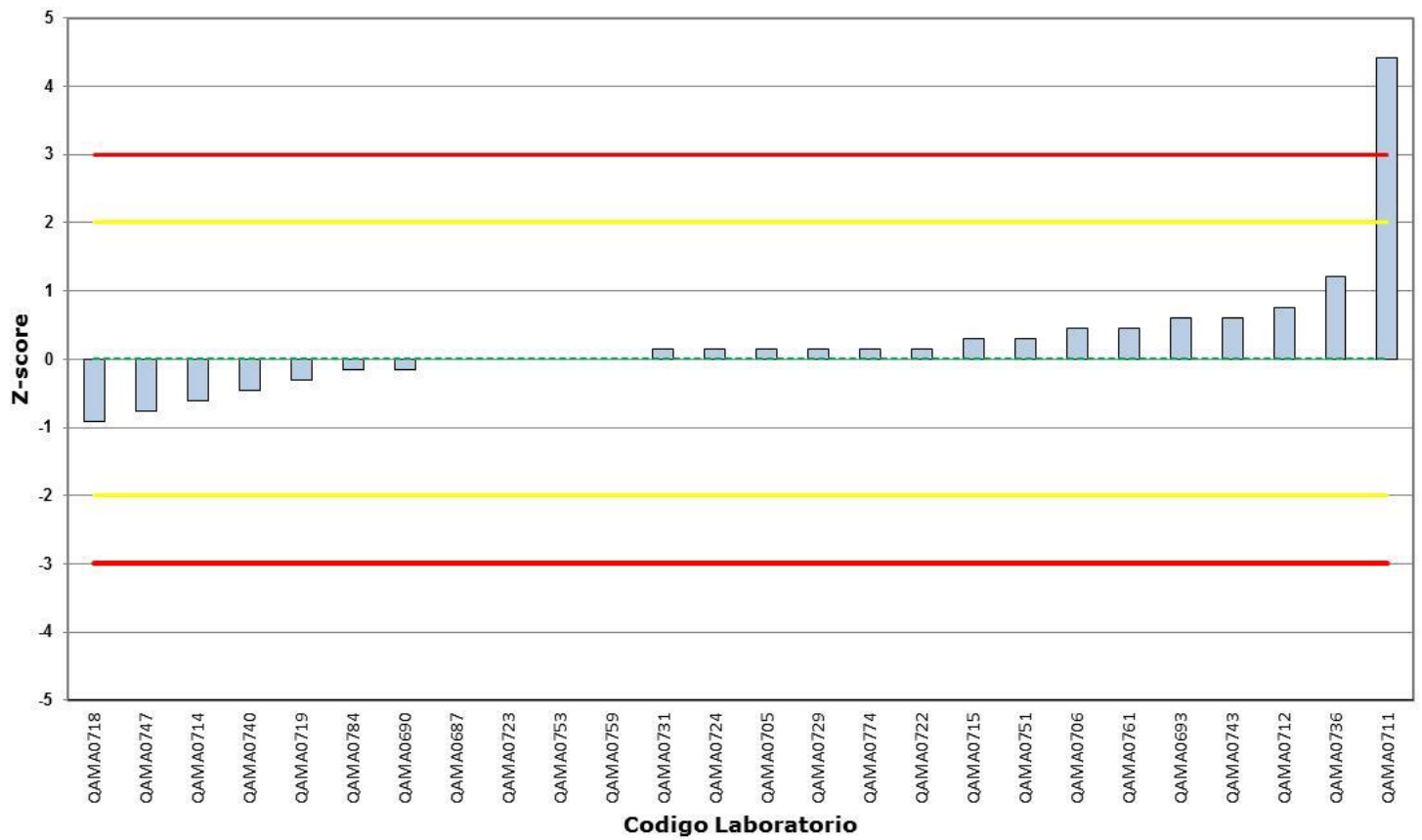
Gráficas porcentuales de evaluación de desempeño.



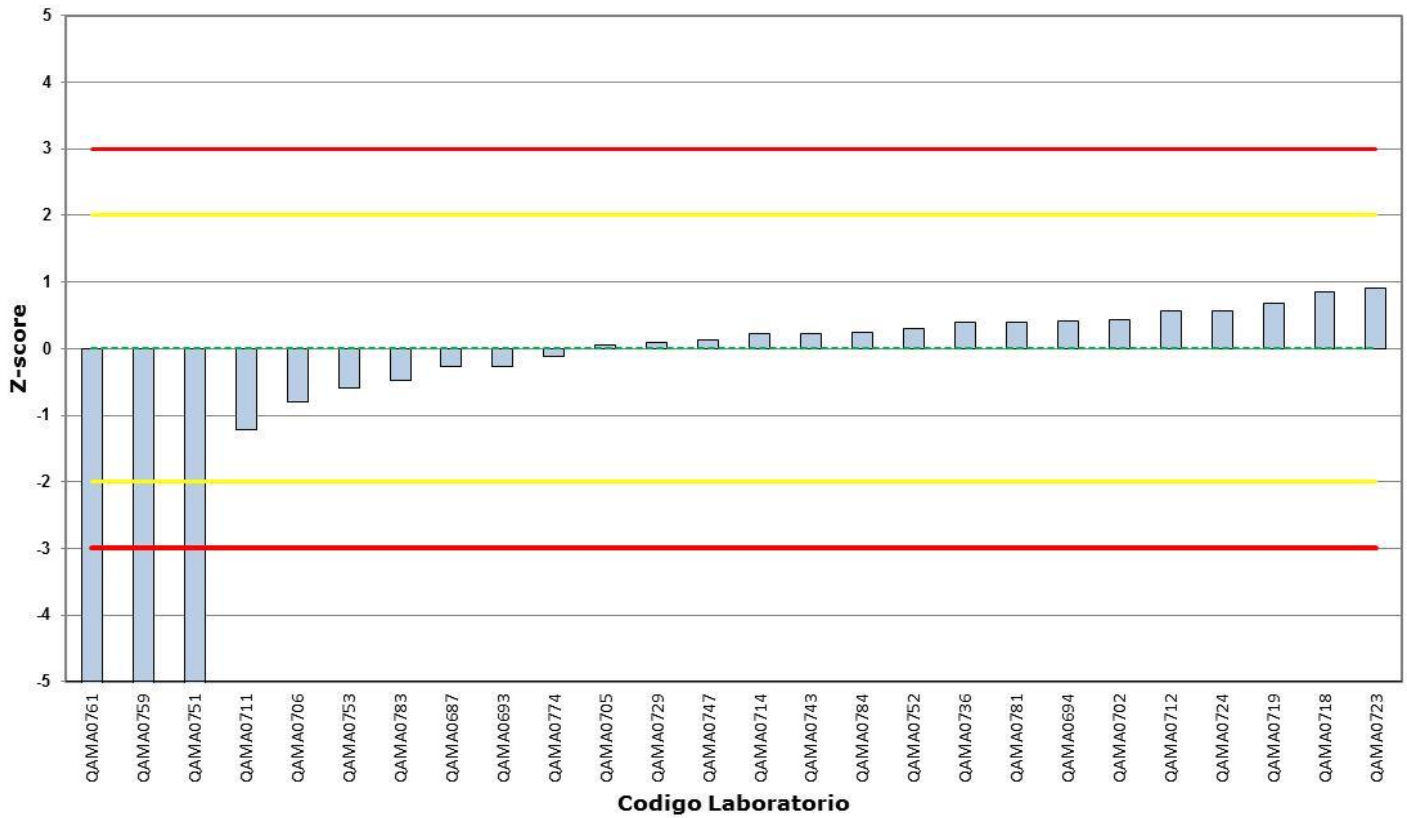
Anexo 3.

Gráficas de distribución z-score versus código laboratorio.

Distribución de Z-score, determinación de Fluor
Valor Asignado: 0,35 Unidades: mg/L F-



Distribución de Z-score, determinación de Nitrito
Valor Asignado: 3,58 Unidades: mg/L NO2-



Anexo 4.
Gráficas de desempeño versus método utilizado.

