

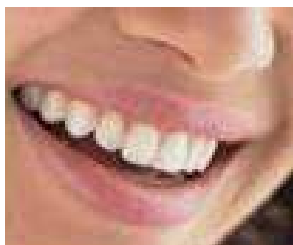


---

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

---

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:  
NITRITO Y FLÚOR



---

INFORME SP8-2014 V.1

---



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

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

**Coordinador PEEC:**

Leonor Esquivel M.

10.07.2014 V.1

**Autorizado por:**

Jefe (TP) Departamento Salud  
Ambiental

BQ. Roberto Bravo M.

[metrologia@ispch.cl](mailto:metrologia@ispch.cl)

Teléfono: (56)(2)25755475

## CONTENIDO



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

## 1. LISTA DE PARTICIPANTES

---

5M S.A.	Concepción
Centro de Estudios Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A.	Concepción
Centro de Estudios Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A.	Iquique
Centro de Estudios Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A.	Santiago
Gestión de Calidad y Laboratorio S.A.	Concepción
Gestión de Calidad y Laboratorio S.A.	Santiago
Laboratorio Ambiental - SEREMI de Salud Región del Maule	Talca
Laboratorio Ambiental - SEREMI de Salud Región de la Araucanía	Temuco
Laboratorio Ambiental - SEREMI de Salud Región del Lib. Gral. B. O'Higgins	Rancagua
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar - SEREMI de Salud Región de Valparaíso	Viña del Mar
Laboratorio Ambiental Ñuble Delegación Provincial Ñuble - SEREMI de Salud Región del Bío Bío	Chillan
Laboratorio Ambiental -SEREMI de Salud Región de Arica -Parinacota	Arica
Laboratorio de Alimentos - Universidad Austral de Chile	Valdivia
Laboratorio de Alimentos y Aguas - Instituto de Agroindustria	Temuco
Laboratorio de Salud Pública - SEREMI de Salud Región de Atacama	Copiapó
Laboratorio de Salud Pública - SEREMI de Salud Región de Magallanes y la Antártica Chilena	Punta Arenas
Laboratorio de Suelo y Análisis Foliar - PUCV	Valparaíso
Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Región de Aysén	Aysén
Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Región de Coquimbo	La Serena
Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Región de Los Ríos	Valdivia
Laboratorio del Ambiente - SEREMI de Salud Región de Tarapacá	Iquique
Laboratorio del Ambiente - SEREMI de salud Región del Biobío	Los Ángeles
Laboratorio del Ambiente Llanquihue - SEREMI de Salud Región de los Lagos	Puerto Montt
Laboratorio del Ambiente Osorno - SEREMI de Salud Región de los Lagos	Osorno
Laboratorio del Ambiente y Salud Ocupacional - SEREMI de Salud Región de Antofagasta	Antofagasta
Laboratorio Lecyca - Universidad del Bío Bío	Chillan
Laboratorio Sanitario Ambiental - SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago
Laboratorio Satélite Puerto Natales - SEREMI de Salud Región de Magallanes y la Antártica Chilena	Punta Arenas
Sección Química Ambiental - Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago

## 2. RESPONSABLES

---

Responsable de la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel M. (Coordinador PEEC).

Colaboradores:

- John Copier F. (etiquetado, embalaje y envasado de ítems de ensayo)
- Tamara Salfate Q. (revisión protocolo, embalaje y envasado de ítems de ensayo, apoyo en análisis estadísticos, revisión informe preliminar).
- Soraya Sandoval R. (revisión de informe final)

## 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 muestras fueron debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos, cerrados herméticamente y sellados, siendo enviadas a temperaturas de refrigeración.

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 0,0002 < al C (critical) de 0,003 siendo aceptable este material como homogéneo.

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

<b>Analito</b>	<b>Valor</b>	<b>U (k=2)</b>
Flúor (mg/L F-)*	0,78	0,06

\* Trazabilidad NIST 3183

El ítem de ensayo de nitrito, fue elaborado por el Área de Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, del Instituto de Salud Pública de Chile, con trazabilidad NIST SRM 8040. La evaluación del ítem se realizó por el método de Cromatografía iónica con supresión química. Al realizar el test de homogeneidad se obtuvo un  $S_{sam^2}$  de 0,001 < al C (critical) de 0,018 siendo aceptable este material como homogéneo. El resultado del test de homogeneidad corresponde a 2,30 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, con una incertidumbre combinada de 0,03 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

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	13 de Mayo 2014
Fecha límite de envío de resultados	11 de Junio 2014
Fecha Informe parcial	18 de Junio 2014
Fecha informe preliminar	27 de Junio 2014

## **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.

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

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

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 29 laboratorios adscritos: un laboratorio no envió resultados, lo que se expresa en un 97% 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 (21) y Cromatografía Iónica (4)

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".

El fundamento de las técnicas informadas por los laboratorios participantes para el análisis de nitrito son: Espectrofotometría Molecular-Colorimetría, Cromatografía Iónica u otro.

Se indican como métodos de referencia para el análisis de nitrito: Manual SISS ME-17-2007, Método "In House", SMEW&W 4500-NO<sub>2</sub>- B, SMEW&W 4110 B, AOAC 993.30, ISO 6777:1984.

## **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**

<b>Parámetros</b>	<b>Flúor (mg/L F<sup>-</sup>)</b>	<b>Nitrito (mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>
n	25	23
Valor asignado	0,78	2,12
$\sigma_{pt}$	0,129	0,303
Nº anómalos	2	1

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**

---

25 laboratorios enviaron resultados de flúor, exhibiendo un 96% de desempeño satisfactorio con Z-score  $\leq 2$ . El 4 % restante (1 laboratorio) obtuvo resultados insatisfactorios.

De los 23 laboratorios que enviaron resultados de nitrito, 96% demostró un desempeño satisfactorio, un laboratorio 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) De acuerdo a la distribución de los resultados, se detectaron dos valores anómalos para los laboratorios que reportaron flúor, correspondiente a los códigos: QAMA0855 y QAMA0967. Sin embargo el laboratorio QAMA0855 obtiene una evaluación satisfactoria.
- b) Un valor anómalo se obtuvo para los laboratorios que reportaron nitrito, correspondiente al código: QAMA0879.
- c) El valor asignado para la determinación de flúor, fue estimada por test de homogeneidad entregando un valor de 0,78 mg/L F<sup>-</sup>.
- d) El valor asignado para la determinación de nitrito, fue estimada por robusta obteniendo un valor de 2,18 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- e) La fundamentación del uso de análisis estadístico por robusta para la determinación de nitritos está referido a potencial degradación de la muestra, detectado en análisis de estabilidad posterior.
- f) Los informes parciales reportados por el portal PEEC a los laboratorios participantes de la presente ronda, serán modificados en una nueva versión en cuanto a los resultados de nitritos, considerando que el análisis estadístico de los resultados reportados, fue por robusta finalmente.
- g) Las unidades solicitadas para el reporte de analitos fue de mg/L F<sup>-</sup> y mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente, lo que se indicó en el protocolo.
- h) La versión oficial del informe final será publicado en la página Web: [www.ispch.cl](http://www.ispch.cl).
- i) La nueva versión se genera por un error de transcripción del valor asignado del analito nitrito.

## 11. REFERENCIAS

---

1. *ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*
2. *The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.*
3. *"Robust Statistics: a Method of Coping with Outlier". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N°6, A.*
4. *AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.*
5. *ISO/IEC 17043, Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para los ensayos de aptitud.*



## 12. ANEXOS

**TABLA N°2. Resultados de flúor y nitrito, y evaluación de desempeño Z-score.**

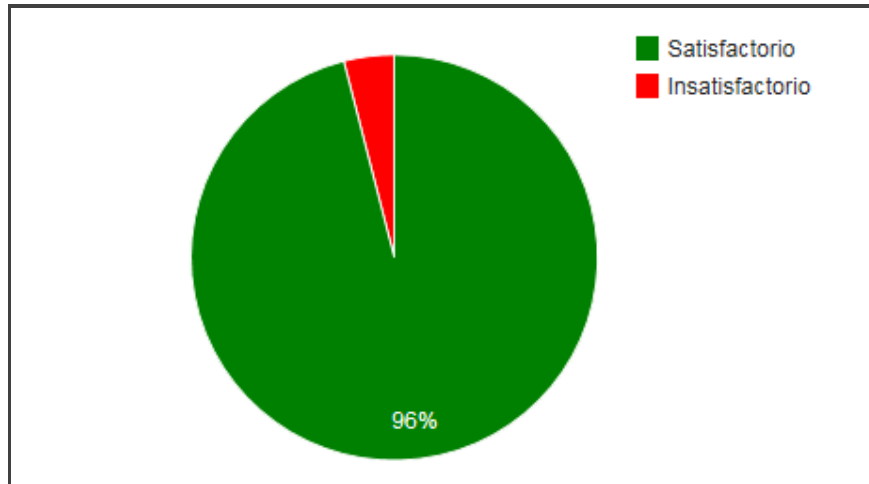
Código Laboratorio	Flúor (mg/L)	Z-score	E	Nitrito (mg/L)	Z-score	E
QAMA0793	0,82	0,31	S	2,10	-0,06	S
QAMA0795	0,82	0,31	S	2,13	0,04	S
QAMA0799	0,81	0,23	S	***	***	-
QAMA0807	0,80	0,15	S	2,05	-0,22	S
QAMA0809	***	***	-	2,20	0,27	S
QAMA0811	0,84	0,46	S	2,05	-0,22	S
QAMA0815	0,80	0,15	S	2,15	0,11	S
QAMA0821	0,79	0,08	S	2,30	0,60	S
QAMA0827	***	***	-	2,08	-0,12	S
QAMA0855	0,67	-0,85	S	2,00	-0,39	S
QAMA0861	0,83	0,39	S	2,13	0,04	S
QAMA0869	0,81	0,23	S	***	***	-
QAMA0879	0,78	0	S	0,70	-4,68	I
QAMA0883	0,79	0,08	S	2,30	0,60	S
QAMA0891	0,90	0,93	S	***	***	-
QAMA0893	0,81	0,23	S	2,21	0,31	S
QAMA0901	***	***	-	2,27	0,50	S
QAMA0903	0,76	-0,15	S	***	***	-
QAMA0911	0,83	0,39	S	***	***	-
QAMA0913	0,80	0,15	S	1,88	-0,78	S
QAMA0915	0,84	0,46	S	2,03	-0,29	S
QAMA0917	0,92	1,08	S	2,15	0,11	S
QAMA0921	0,79	0,08	S	2,17	0,17	S
QAMA0961	0,80	0,15	S	1,98	-0,45	S
QAMA0963	0,86	0,62	S	2,35	0,77	S
QAMA0967	2,08	10,03	I	2,02	-0,32	S
QAMA0971	0,80	0,15	S	2,14	0,08	S
QAMA0973	0,88	0,77	S	2,07	-0,16	S

\*\*\*: No informa resultado.

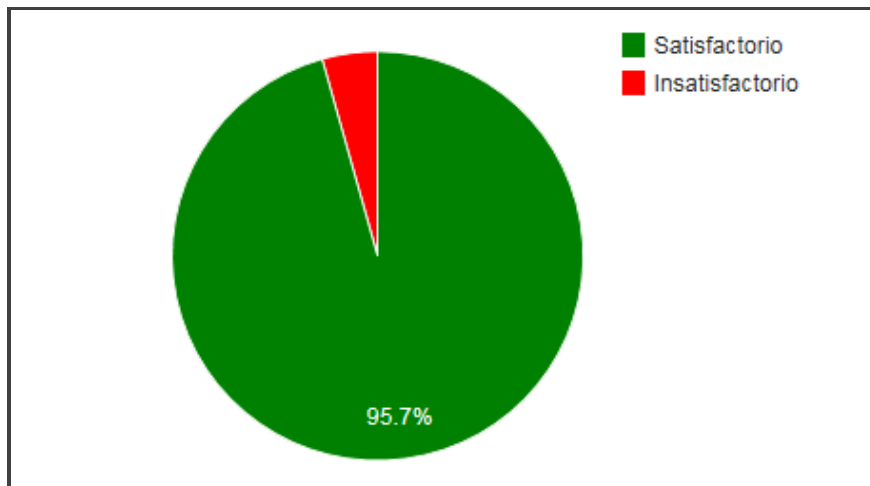
Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

**Gráficas porcentuales de evaluación de desempeño.**

**Grafica N°1. Distribución porcentual evaluación de desempeño en análisis de flúor**

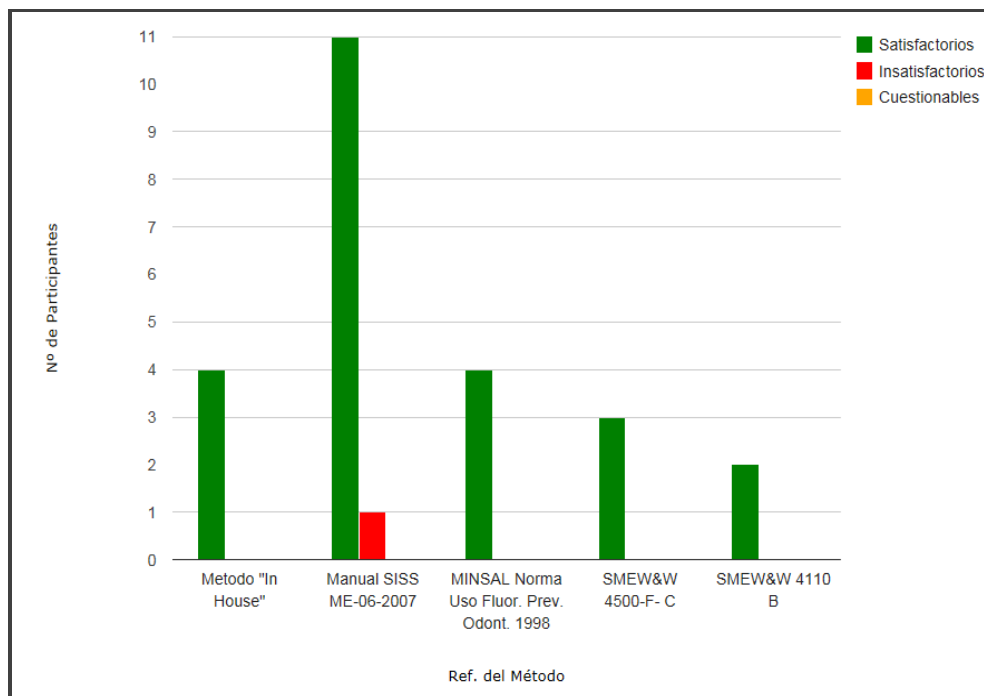


**Grafica N°2. Distribución porcentual evaluación de desempeño en análisis de nitrito**

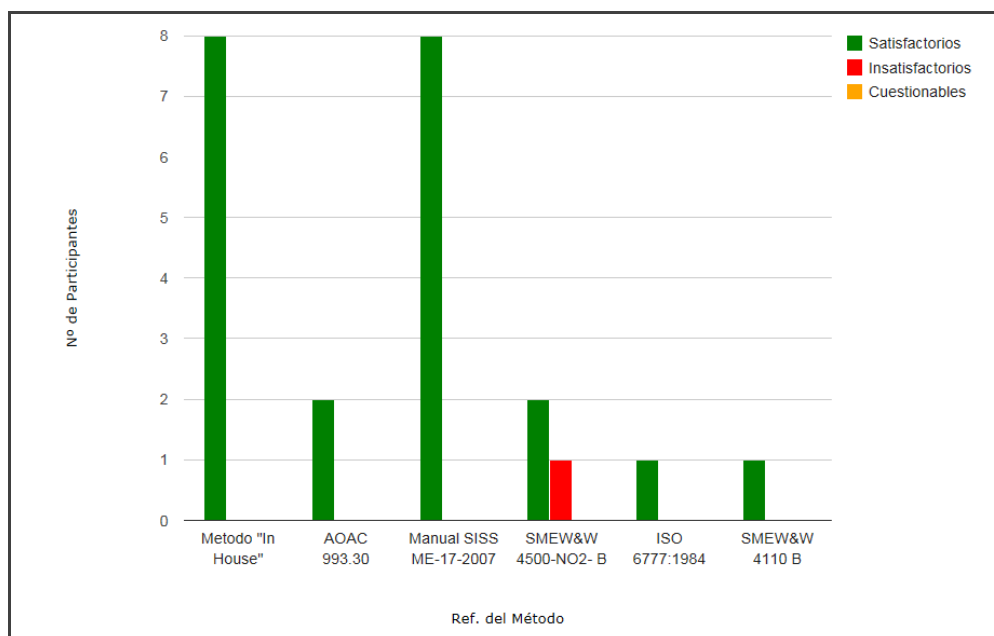


## Gráficas de desempeño versus método de referencia utilizado.

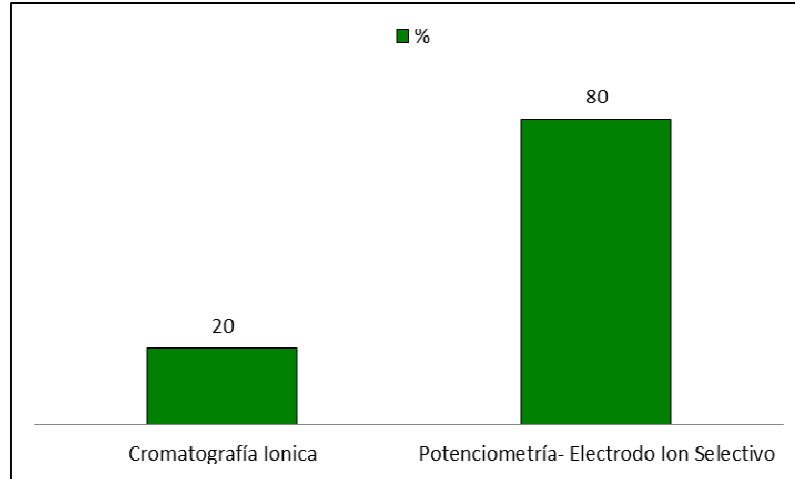
### **Grafica N°3. Evaluación de resultados de análisis de flúor según método**



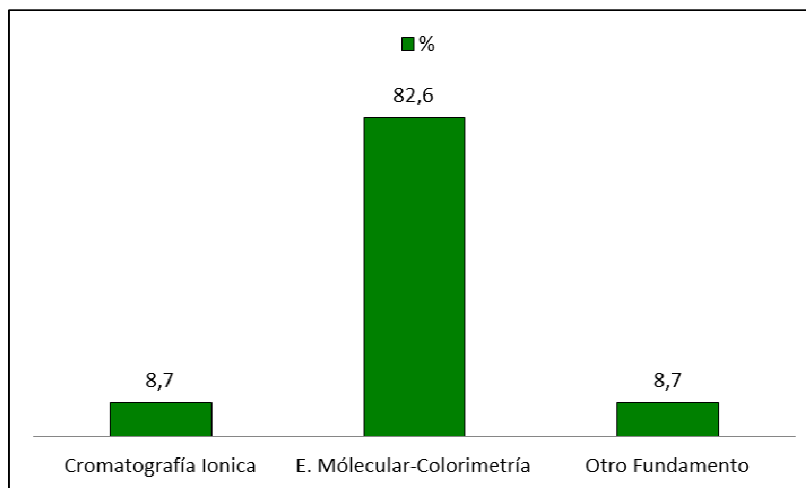
### **Grafica N°4. Evaluación de resultados de análisis de nitrito según método**



**Grafica N°5. Evaluación de resultados de análisis de flúor según fundamento**

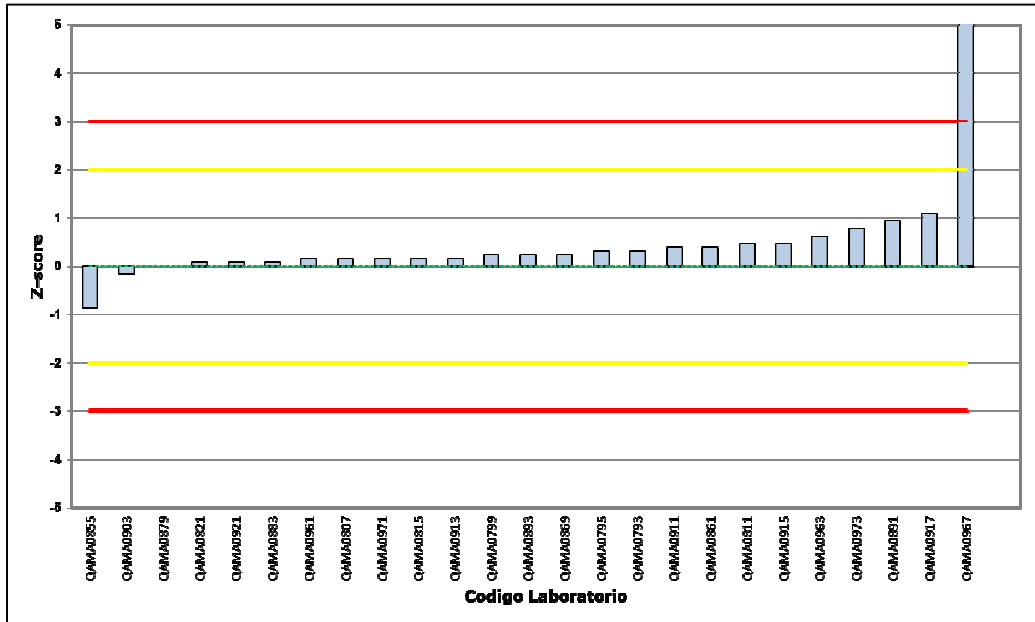


**Grafica N°6. Evaluación de resultados de análisis de nitrito según fundamento**

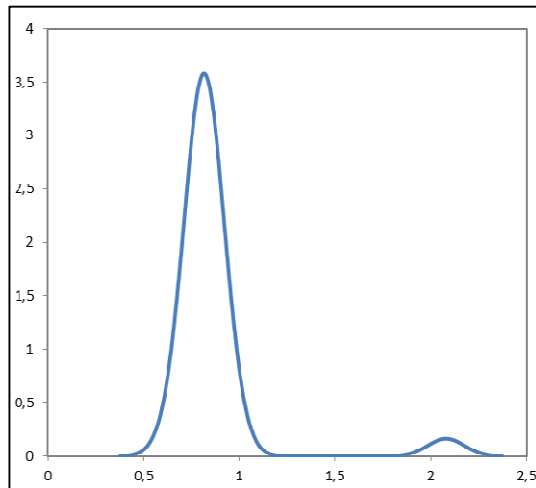


**Gráficas de distribución Z-score versus código laboratorio.**

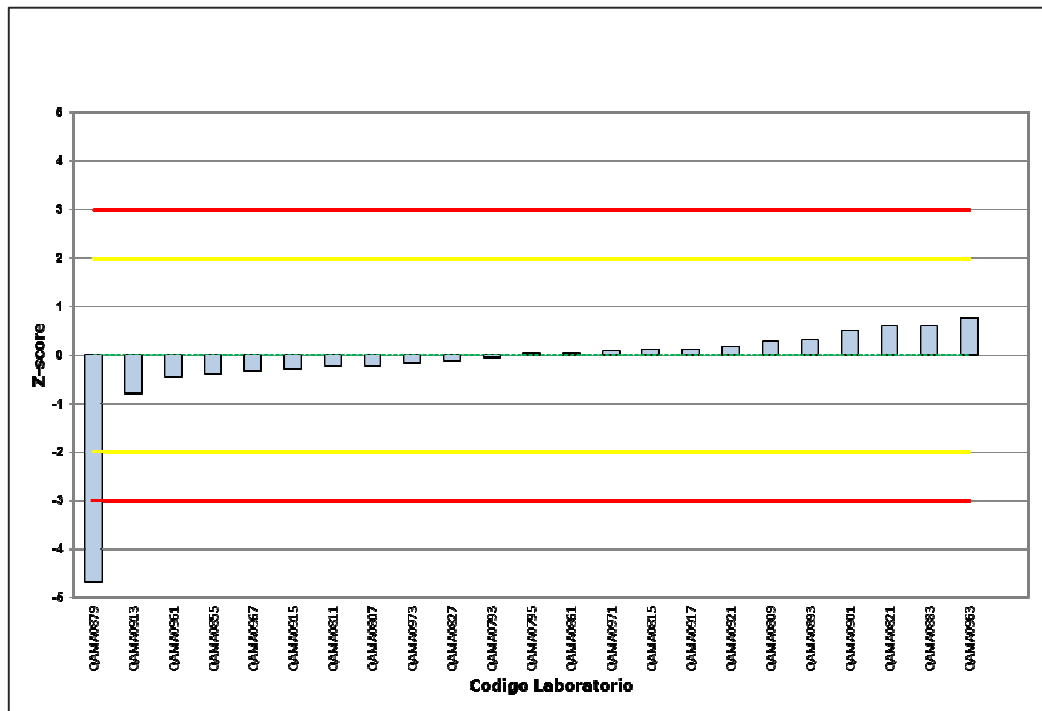
**Grafica N°7. Distribución de Z-score para análisis de flúor**



**Grafica N°8. Densidad de Kernel para análisis de flúor**



**Grafica N°9. Distribución de Z-score para análisis de nitrito por robusta**



**Grafica N°10. Densidad de Kernel para análisis de nitrito**

