

PEEC
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD
QUÍMICA AMBIENTAL Y ALIMENTOS



INFORME RONDA DE ENSAYO DE
INTERCOMPARACIÓN
SUBPROGRAMA 12:
"CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS
PELIGROSOS INORGANICOS"



Preparado por:
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos
Departamento de Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile





INFORME DE ENSAYO APTITUD
PEEC – QUÍMICA DE ALIMENTOS Y AMBIENTAL

Resultados finales del Subprograma
“Caracterización de Residuos Peligrosos Inorgánicos ”
PEEC- SP12 -2008

Instituto de Salud Pública de Chile
Av. Marathon 1000, Ñuñoa
Santiago, Chile.

Redactor Técnico: QF. Soraya Sandoval
Teléfono: (56-2) 3507526.
Fax: (56-2) 3507589.
Página Web:
[http://www.ispch.cl/
Red ResPel](http://www.ispch.cl/Red ResPel)
e-mail: metrologia@ispch.cl

Índice

Lista de participantes.....	5
Profesionales responsables.....	6
Introducción.....	6
Material de ensayo - Envío.....	7
Cronograma.....	7
Análisis estadístico.....	7
Resultados informados por los participantes.....	9
Datos.....	9
Métodos.....	10
Análisis estadístico de los resultados informados	11
Evaluación del desempeño.....	13
Comentarios y recomendaciones.....	14
Glosario.....	14
Referencias.....	15
Anexos.....	16

1. Lista de Participantes

**ALS PATAGONIA
ALS ENVIROMENTAL
LA REINA, SANTIAGO**

**CESMEC
MACUL, SANTIAGO**

**CENMA
LA REINA, SANTIAGO**

**LABORATORIO DE RESIDUOS
SUBDEPTO. QUIMICA AMBIENTAL
ISP
ÑUÑO A, SANTIAGO**

2. Profesionales Responsables

Los profesionales que colaboraron en el desarrollo de este trabajo fueron:

- Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos Aptitud Química de Alimentos y Ambiente)
- Ing. Amb. Marcelo Soto

Preparación encomienda ensayo de aptitud:

- Téc. Rosario Montesinos

3. Introducción

El Instituto de Salud Pública (ISP), en cumplimiento de su función de Laboratorio Nacional de Referencia, normalizará las técnicas analíticas, procedimientos y metodologías para la caracterización de residuos peligrosos, como también, evaluará anualmente a los laboratorios autorizados, por medio del programa de ensayo aptitud, con el objetivo de determinar la fidelidad de las técnicas y procedimientos empleados y la confiabilidad de los resultados que obtienen.



Los ensayos de aptitud sobre caracterización de ResPel Orgánico y ResPel Inorgánico, corresponden a ensayos de aptitud, que permiten evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas en el área de residuos Peligrosos por los laboratorios, en este sentido, son requeridos por los organismos acreditadores, con el fin de contar con mayores antecedentes que respalden la calidad de las prestaciones analíticas realizadas.

Este informe corresponde a la Ronda 2008 de Ensayos Aptitud del Subprograma 12 (SP-12): "Caracterización de Residuos Peligrosos Inorgánicos", 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, fue una muestra de material de referencia certificado adquirido por el ISP, para ello, se enviaron dos frascos de 60 g correspondientes a muestra de ensayo y duplicado, denominados: ResPel Inorgánicos - matriz de suelo, con su respectiva codificación (Código de la Muestra). Los analitos a analizar correspondieron a diferentes compuestos orgánicos que se encuentran dentro de la definición de residuos peligrosos.

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis. Los resultados solicitados fueron cualitativos y cuantitativos en mg/L. Esta información fue entregada por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente, con un mínimo de dos cifras decimales.

Se señalaron que las metodologías analíticas a utilizar para el desarrollo del ensayo de aptitud, para la caracterización de los residuos peligrosos, corresponden a las oficializadas por el Ministerio de Salud, a través de la Resolución Exenta N° 292/2005.

Además, se solicitó a los participantes que informarán el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

Se indicó a los participantes que se debía cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo y utilizar los elementos de protección personal adecuados al manipular el material de ensayo y al desarrollar la experiencia analítica.

5. Cronograma

Envío de Material de Ensayo	14/Septiembre/2008
Fecha límite de Envío de Resultados	11/Noviembre/2008
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados	12/Diciembre/2008

6. Análisis estadístico

6.1. Datos Inconsistentes:

No se contó con un número de datos suficiente que permitieran una evaluación estadística para determinar valores anómalos. No se consideraron en la evaluación valores informados como menor que límite de detección (ejemplo <0,1 mg/L).

6.2. Z-score:

Para poder comparar diferentes resultados de análisis cuantitativos, derivados de distintos métodos de análisis, material de ensayo y concentración del analito los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (Z-score).

El Z-score estima el error que existe entre el resultado informado 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:

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

Donde:

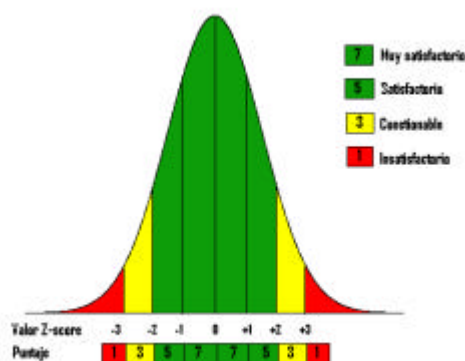
Z= Valor z-score

X = Valor de resultado del participante

X_a= Valor asignado (concentración reportada del analito en el certificado del material de ensayo)

S_{pt}= Desviación estándar del ensayo de aptitud (calculada a través de ecuación de Horwitz. $\sigma = 0,02 c^{0.8495}$, donde c es la concentración del analito "valor asignado", expresado en fracción de masa, ej. %=10⁻²)

Figura 1



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

[Z] =2: es decir, entre -2 y +2, el resultado del laboratorio es satisfactorio.

2 < [Z] ≤ 3 : es decir, entre -2,1 y ≤ -3 y; entre +2,1 y ≤ +3, el resultado del laboratorio es cuestionable.

[Z] =3: el resultado del laboratorio no satisfactorio, es decir, insatisfactorio.

Se asignó un puntaje a cada valor zscore obtenido para cada analito y se calculó el promedio obtenido por el laboratorio con el fin de realizar una evaluación global de desempeño.

Valor Z-score	Puntaje
$Z \leq [1]$	7
$[1] < Z \leq [2]$	5
$[2] < Z \leq [3]$	3
$Z > [3]$	1

Respecto al puntaje promedio la evaluación en cuanto a calificación es la siguiente:

- 7 : Altamente satisfactoria o muy satisfactoria
- 6-5: Satisfactoria
- 4-3: Cuestionable
- 1-2: Insatisfactoria

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al código (confidencial) asignado a su laboratorio, el que fue notificado junto al envío de la muestra de ensayo.

7. Resultados informados por los participantes del PEEC

7.1. - DATOS

Los 4 laboratorios participantes enviaron su respuesta (100% respuesta). Los resultados enviados por los participantes pueden ser encontrados en la siguiente tabla:

Tabla 1: Resultados recibidos por código

Analito	3-6064		1-720		24-6065		24-8317	
	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso
Arsénico	12,31		0,02	NO	3,74	NO	4,25	SI
Bario	3,1		0,44	NO	0,32	NO	<5	NO
Cadmio	3,98		3,35	SI	3,26	SI	3,2	SI
Cromo	1,83		0,66	NO	0,6	NO	0,5	NO

Analito	3-6064		1-720		24-6065		24-8317	
	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso
Plomo	2,52		1,05	NO	0,95	NO	0,75	NO
Mercurio	*		0,01	NO	0,01	NO	<0,01	NO
Selenio	0,0		0,03	NO	1,76	SI	1,6	SI
Plata	<0,01		<0,179	NO	0,06	NO	<0,2	NO

*: Laboratorio informa que no participará en este analito.

7.2. - Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de analitos en estudio, se encuentran a continuación:

Tabla 2: Métodos de Análisis de Residuos Peligrosos

Código Laboratorio	Analito	Método Determinación	Fundamento (Norma/ Referencia)
3-6064	Arsénico	HGAAS	EPA 1311
3-6064	Bario	FAAS	EPA 1311
3-6064	Cadmio	FAAS	EPA 1311
3-6064	Cromo	FAAS	EPA 1311
3-6064	Plomo	FAAS	EPA 1311
3-6064	Mercurio	CVAAS	EPA 1311
3-6064	Selenio	HGAAS	EPA 1311
3-6064	Plata	FAAS	EPA 1311
1-720	Arsénico	HGAAS	EPA 1311
1-720	Bario	FAAS	EPA 1311
1-720	Cadmio	FAAS	EPA 1311
1-720	Cromo	FAAS	EPA 1311
1-720	Plomo	FAAS	EPA 1311
1-720	Mercurio	HGAAS	EPA 1311
1-720	Selenio	HGAAS	EPA 1311
1-720	Plata	FAAS	EPA 1311

Código Laboratorio	Analito	Método Determinación	Fundamento (Norma/ Referencia)
24-6065	Arsénico	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Bario	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Cadmio	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Cromo	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Plomo	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Mercurio	AAS	EPA 1311/SW-846
24-6065	Selenio	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-6065	Plata	ICP-OES	EPA 1311/SW-846
24-8317	Arsénico		EPA 1311
24-8317	Bario		EPA 1311
24-8317	Cadmio		EPA 1311
24-8317	Cromo		EPA 1311
24-8317	Plomo		EPA 1311
24-8317	Mercurio		EPA 1311
24-8317	Selenio		EPA 1311
24-8317	Plata		EPA 1311

8. Análisis estadístico de los resultados informados

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la siguiente tabla se señalan los antecedentes trabajados:

TABLA 3: RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO

	Arsénico	Bario	Cadmio	Cromo	Plomo	Mercurio	Selenio	Plata
N	4	4	4	4	4	3	4	4
X_a , mg/L Valor de referencia,	0,749	0,352	3,53	1,06	1,48	0,012	1,35	0,013
S_{pt}	0,1252	0,0660	0,4671	0,1681	0,1674	0,0028	0,1548	0,0040
Valores anómalos	**	**	**	**	**	**	**	**
Valores no considerados	0	1	0	0	0	1	0	3

** : No se pudo aplicar Test de Grubbs para determinar valores anómalos, debido a un $n < 6$.

Se realizó la determinación Z-Score de los analitos presentes en el material de referencia, que reportaron en su certificado la desviación estándar, los resultados obtenidos fueron:

Código laboratorio	Z-Score Arsénico	Z-Score Bario	Z-Score Cadmio	Z-Score Cromo	Z-Score Plomo	Z-Score Mercurio	Z-Score Selenio	Z-Score Plata
3-6064	92,4	41,7	1	4,6	4,7	-3,2	-6,5	
1-720	-5,8	1,3	-0,4	-2,4	-1,9	-0,5	-6,4	
24-6065	23,9	-0,6	-0,6	-2,7	-2,4	-0,5	2,0	11,8
24-8317	28,0		-0,7	-3,3	-3,3		1,2	

Los gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios se encuentran en los anexos Indicándose los limites de satisfactorio y cuestionable.

En la siguiente tabla, se señalan las concentraciones máximas permisibles (CMP) para los analitos incluidos en este ensayo de aptitud, de acuerdo al test de toxicidad por lixiviación:

El puntaje asignado por la estimación de peligrosidad o no del analito por el laboratorio participante, es de 1 punto:

Analito	Código Laboratorio		1-720		24-6065		24-8317	
	Valor de referencia mg/L	Residuo peligroso	RESPEL	Puntaje	RESPEL	puntaje	RESPEL	puntaje
Arsénico	0,749	NO	NO	1	NO	1	SI	0
Bario	0,352	NO	NO	1	NO	1	NO	1
Cadmio	3,53	SI	SI	1	SI	1	SI	1
Cromo	1,06	NO	NO	1	NO	1	NO	1
Plomo	1,48	NO	NO	1	NO	1	NO	1
Mercurio	0,012	NO	NO	1	NO	1	NO	1
Selenio	1,35	SI	NO	0	SI	1	NO	0
Plata	0,013	NO	NO	1	NO	1	NO	1
Total		8		7		8		6
%		100%		87,5		100		75

9. Evaluación de desempeño

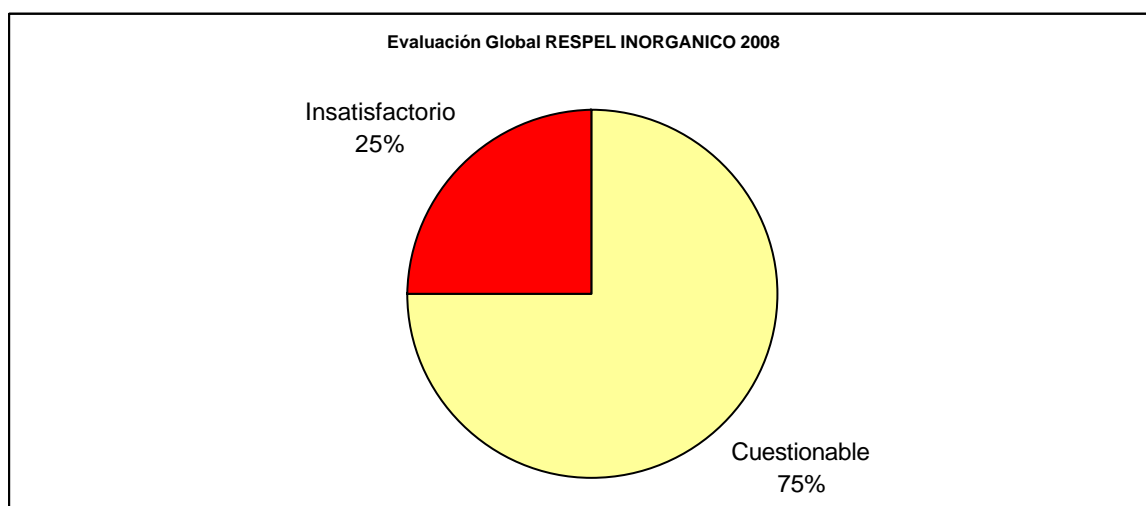
La calificación respecto de la evaluación global por laboratorio es la siguiente:

Código Laboratorio	Z-Score Arsénico	Puntaje	Z-Score Bario	Puntaje	Z-Score Cadmio	Puntaje
3-6064	92,4	1	41,7	1	1	7
1-720	-5,8	1	1,3	5	-0,4	7
24-6065	23,9	1	-0,6	7	-0,6	7
24-8317	28	1			-0,7	7

Código Laboratorio	Z-Score Cromo	Puntaje	Z-Score Plomo	Puntaje	Z-Score Mercurio	Puntaje
3-6064	4,6	1	4,7	1	-3,2	1
1-720	-2,4	3	-1,9	5	-0,5	7
24-6065	-2,7	3	-2,4	3	-0,5	7
24-8317	-3,3	1	-3,3	1		

Código laboratorio	Z-Score Selenio	Puntaje	Z-Score Plata	Puntaje	Puntaje Promedio Total
3-6064	-6,5	1			1,86
1-720	-6,4	1			4,14
24-6065	2	5	11,8	1	4,25
24-8317	1,2	5			3,00

En relación a la distribución de calificación de los laboratorios, los resultados obtenidos son cuestionables para 3 y un insatisfactoria, en lo que respecta a la evaluación global.



10. Comentarios y Recomendaciones

1. En relación, a los analitos, los resultados en general no son del todo satisfactorios.
2. Los resultados para Cromo y arsénico fueron insatisfactorios para los 4 laboratorios que reportaron sus resultados.
3. Los resultados de cadmio fueron satisfactorios.
4. Se recomienda a los laboratorios evaluar las posibles causas de desviación de los resultados.

11. Glosario

Certificado del Material de Referencia: Documento que acompaña a un material de referencia certificado que establece el valor, y su incertidumbre de medida asociada, de una o más de sus propiedades, y confirma que se han seguido los procedimientos necesarios para asegurar su validez y trazabilidad.

Criterios de Aceptabilidad: Exigencias de una característica de funcionamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados fiables.

Lixiviado: Líquido que ha percolado o drenado a través de un residuo y que contiene componentes solubles en este.

Materia de Referencia Certificado (MRC): Es el material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad con una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad, y para la cual, cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre, con la indicación de un nivel de confianza.

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.

Promedio: Valor más representativo de un grupo de datos.

Residuo: También llamado desecho, corresponde a una sustancia, elemento u objeto que el generador elimina, se propone eliminar o está obligado a eliminar.

Residuo Peligroso (ResPel): Es un residuo o mezcla de residuos que presentan riesgo para la salud pública y/o efectos adversos al medio ambiente, ya sea directamente o debido a su manejo actual o previsto.

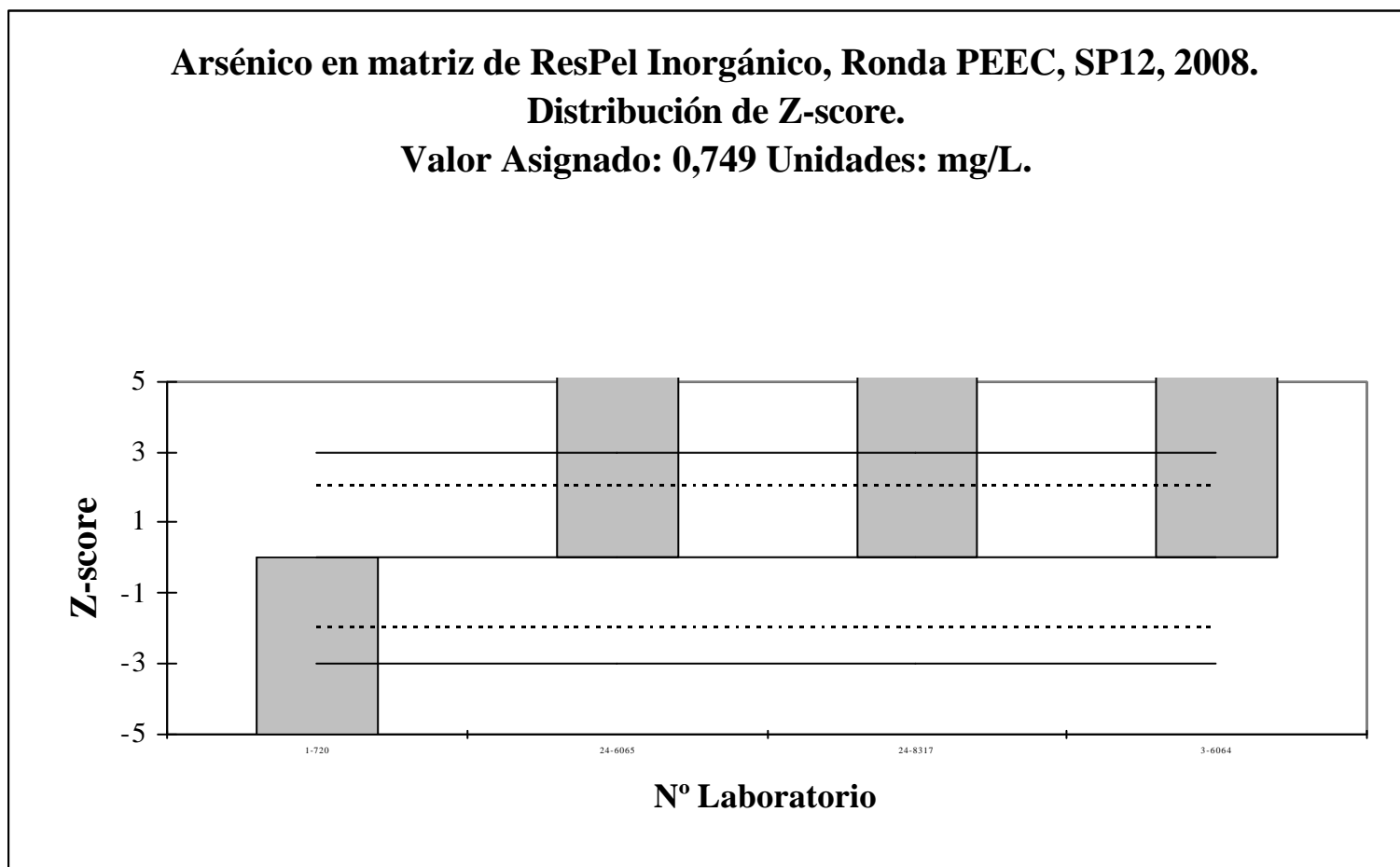
z-score: Puntuación estadística estándar, puntuación típica o puntuación de la Z. Corresponde a una puntuación estadística. El *Z-score* es el valor de una medida en un individuo dado comparado con un grupo similar, se calcula, en base a la media y la desviación estándar del grupo o el valor de referencia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

12. Referencias

- 1) ISO Guide 43-1. 1997. Development and operation of laboratory Proficiency testing.
- 2) NCh 2445/1 y2 (1999). Ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorios. INN
- 3) "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
- 4) ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 5) The International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
- 6) AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.
- 7) Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos. Dto. Sup. N° 148, 12 de Junio de 2003, D. Of. 16 de Junio de 2004. Ministerio de Salud.
- 8) Resolución N° 292 /2005. Fija las metodologías para caracterización de Residuos peligrosos. Ministerio de Salud.
- 9) Reglamento de Laboratorios Privados de Salud Pública de Caracterización de Residuos Peligrosos. Dto. N° 173 / 2005. Ministerio de Salud.
- 10) Aplicación del Reglamento de Laboratorios Privados de Caracterización de Residuos Peligrosos. Circular A15/40 Ministerio de Salud.

13. Anexos

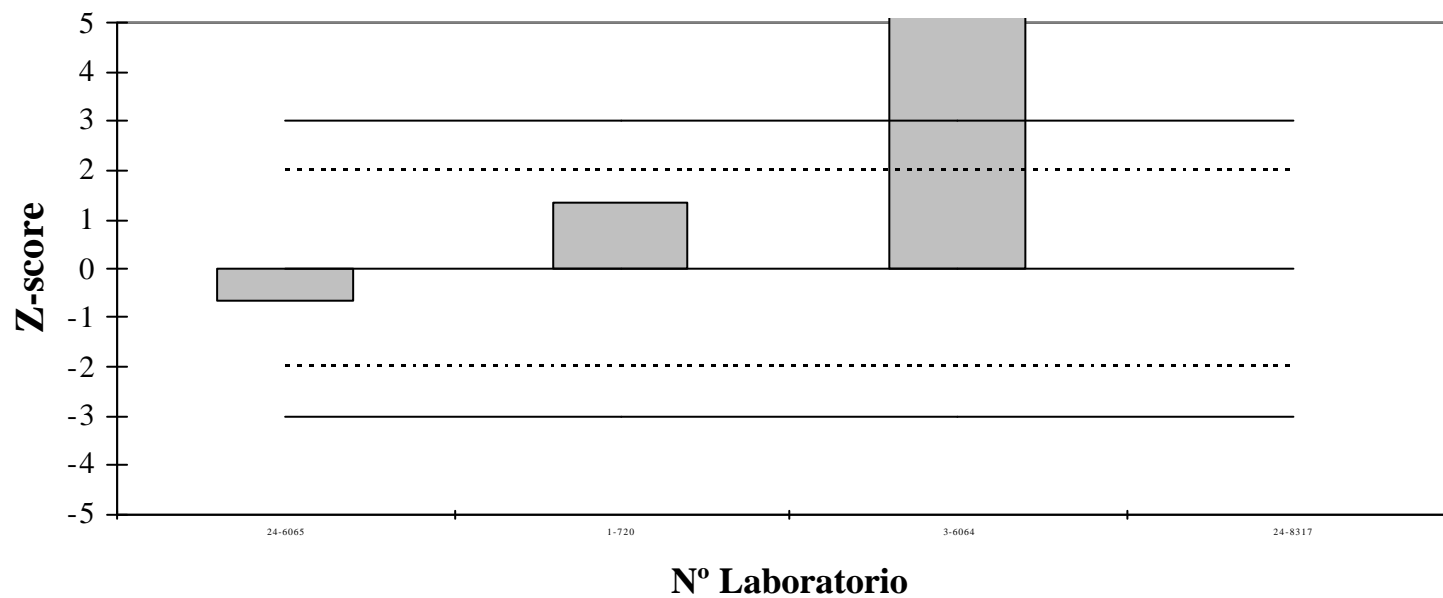
13.1. Gráficos Z-score:



Bario en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

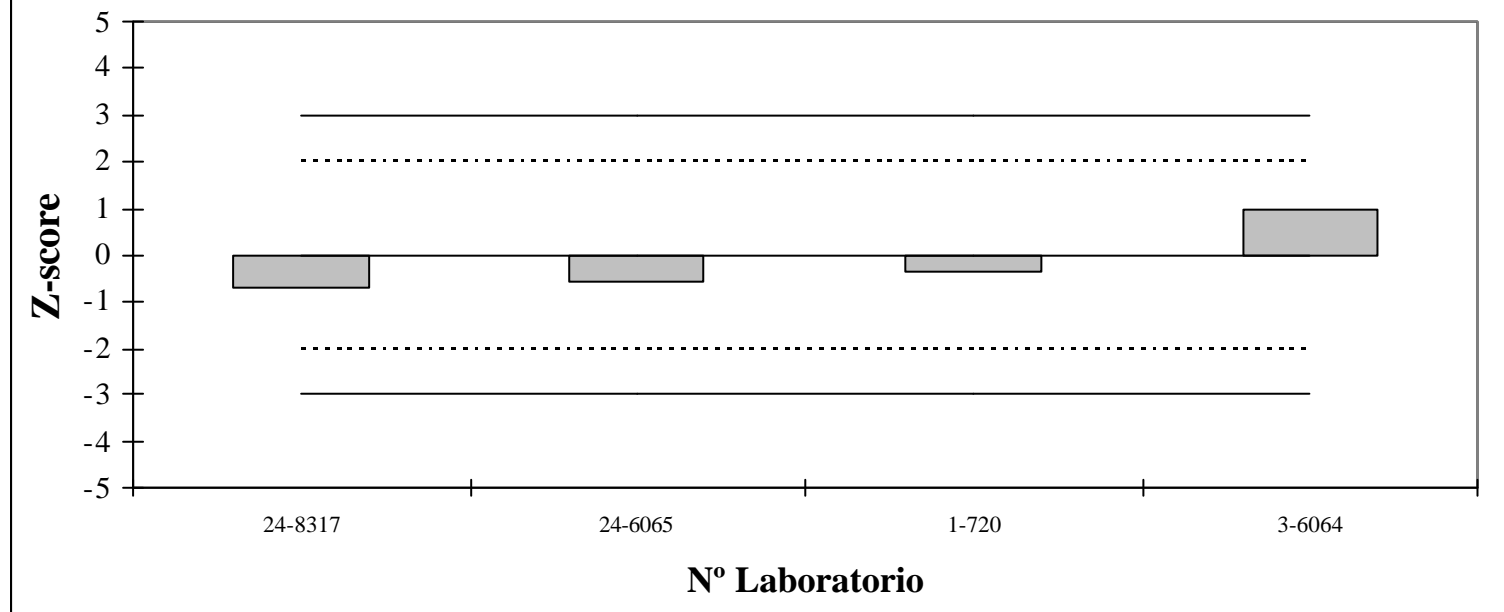
Valor Asignado: 0,352 Unidades: mg/L.



Cadmio en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

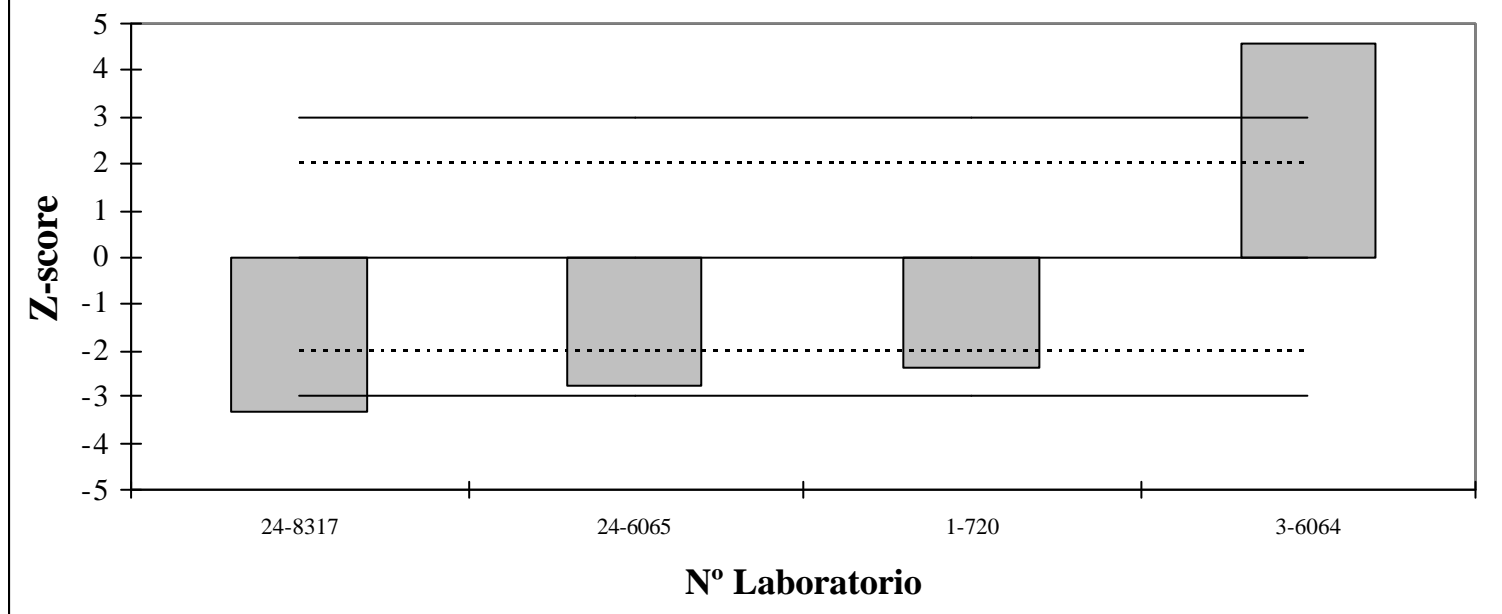
Valor Asignado: 3,53 Unidades: mg/L.



Cromo en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

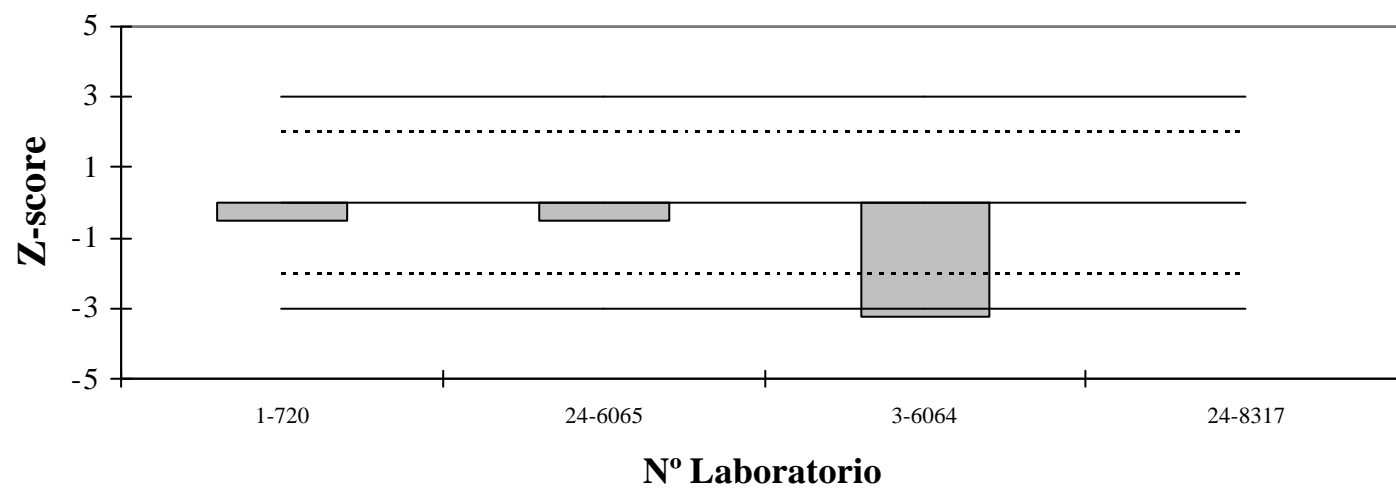
Valor Asignado: 1,06 Unidades: mg/L.



Mercurio en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

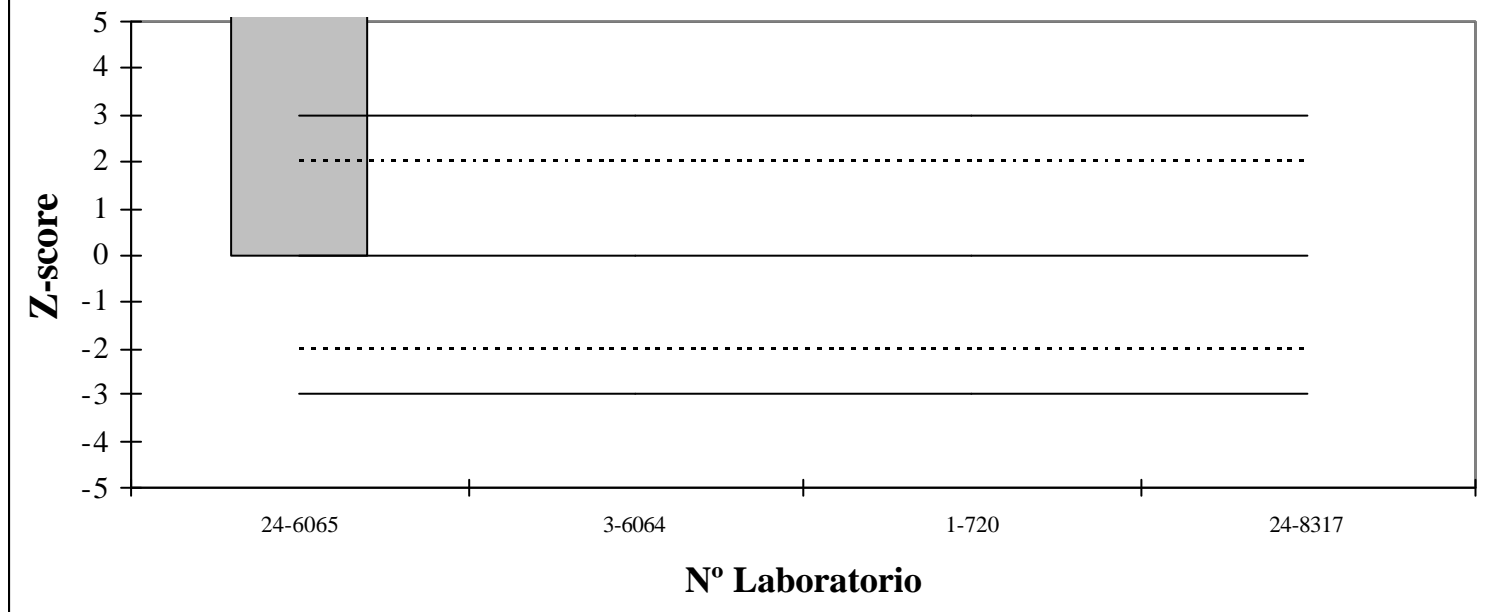
Valor Asignado:0,012 Unidades: mg/L.



Plata en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

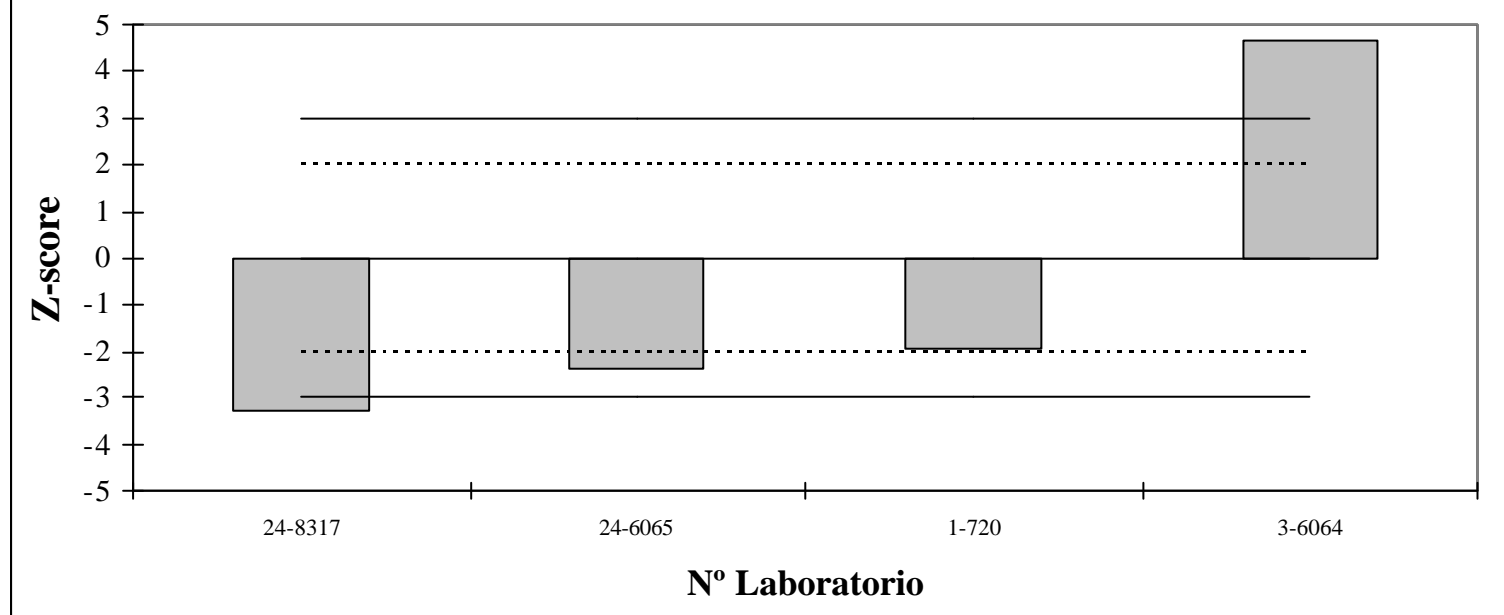
Valor Asignado:0,013 Unidades: mg/L.



Plomo en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

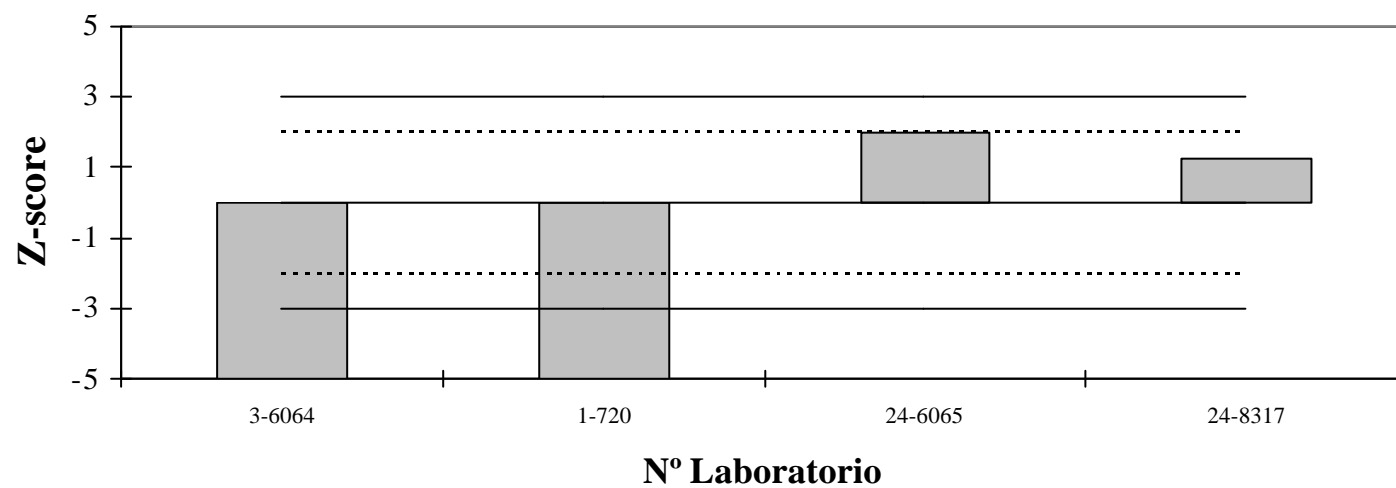
Valor Asignado: 1,48 Unidades: mg/L.



Selenio en matriz de ResPel Inorgánico, Ronda PEEC, SP12, 2008.

Distribución de Z-score.

Valor Asignado: 1,35 Unidades: mg/L.



13.1. Gráficos Evaluación de Desempeño:

