

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:
NITRITOS Y FLÚOR

INFORME DE ENSAYO DE APTITUD
PEEC- SP8-2010

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

Departamento Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Redactor Técnico:

Q.F. Soraya Sandoval R.

Publicación Autorizada por:

Qco. Rubén verdugo
30.09.2010.

soraya@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755498

CONTENIDO

LISTA DE PARTICIPANTES.....	3
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.....	7
EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO.....	8
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.....	8
GLOSARIO.....	9
REFERENCIAS.....	9
ANEXOS.....	10

1. Lista de Participantes

5M S.A.	Talcahuano	Chile
LABOQUIMTERRA LTDA.	Quillota	Chile
Laboratorio de Alimentos-Instituto Medicina Preventiva de Veterinaria- Universidad Austral de Chile	Valdivia	Chile
GCL Fundación Chile Concepción	Concepción	Chile
GCL Fundación Chile Santiago	Santiago	Chile
Biotecmar Servicios de la Universidad Católica de la Stma. Concepción	Talcahuano	Chile
Laboratorio del Ambiente Valdivia- SEREMI de Salud Región de Los Ríos	Valdivia	Chile
Certificaciones del Perú	Callao	Perú
Laboratorio Ambiental de San Felipe-SEREMI de Salud Región de Valparaíso	San Felipe	Chile
laboratorio Ambiental de Valparaíso-SEREMI de Salud Región de Valparaíso	Valparaíso	Chile
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar- SEREMI de Salud Región de Valparaíso	Viña del Mar	Chile
Laboratorio de Salud Ambiental y Ocupacional	Antofagasta	Chile
Laboratorio Ambiental SEREMI de Salud Región de Arica Parinacota	Arica	Chile
Laboratorio de Salud Ambiental SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago	Chile
Laboratorio División Alimentos- CESMEC SA- SEDE IQUIQUE	Iquique	Chile
Laboratorio División Alimentos- CESMEC SA- SEDE SANTIAGO	Santiago	Chile
Laboratorio División Alimentos- SEDE TALCAHUANO	Talcahuano	Chile
Labser Ltda.	Rancagua	Chile
Laboratorio Ambiental O'Higgins	Rancagua	Chile
Laboratorio Marea Roja Castro	Castro	Chile
Laboratorio del Ambiente Osorno	Osorno	Chile
Laboratorio Ambiental Llanquihue	Puerto Montt	Chile
Laboratorio Satélite SEREMI Salud Magallanes- Sede Puerto Natales	Puerto Natales	Chile
Laboratorio Satélite SEREMI Salud Magallanes- Punta Arenas	Punta Arenas	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Coquimbo	La Serena	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Tarapacá	Iquique	Chile
Laboratorio de Alimento y Agua- Universidad de la Frontera	Temuco	Chile
Sección Química Ambiental, Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago	Chile
Laboratorio de Nutrición Animal y Medio Ambiente - Centro Regional de Investigación	Osorno	Chile

2. Responsables

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

- Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos de Aptitud PEEC- Química Ambiental y de Alimentos)
- Ing. E. Amb. Marcelo Soto
- T. Rosario Montecinos
- T. Claudia Núñez

3. Introducción

El presente informe corresponde a la evaluación de la Ronda de ensayos de intercomparación del Subprograma 8 (SP8) "Aniones en Aguas", desarrollado por el PEEC-Química Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP), dirigido al análisis de aniones (flúor y nitritos) en una matriz de agua.

La ronda de intercomparación de aniones en aguas, se inicia el año 1997, con el análisis de nitritos, posteriormente en el año 2007, se realiza la incorporación de el análisis de flúor como ensayo piloto, por una necesidad del Departamento de Salud Bucal del Ministerio de salud, que desea evaluar la implementación de dicha metodología a nivel regional se realiza este ensayo de aptitud piloto.

Este ensayo de aptitud, es una herramienta del sistema de aseguramiento de calidad utilizada por los laboratorios de control de calidad y fiscalización, para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas ofrecidas.

4. Material de Ensayo - Envío

El material de ensayo enviado al laboratorio fue una muestra de 60 mL de agua debidamente codificada en un envase plástico transparente cerrado herméticamente, dentro de una bolsa transparente con sello de garantía ISP, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

La muestra correspondió a un material de referencia certificado de NCR Canadá organismo acreditado bajo ISO 43 e ISO 34.

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el ensayo de aptitud, tipo interlaboratorios. 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, si es posible, la muestra, dentro de una partida analítica. Además, se solicitó a los participantes que informarán el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

Los valores asignados a los materiales de ensayo de acuerdo al certificado entregado por los proveedores son:

Flúor ⁽¹⁾	2,97 + 0,0150 mg/L-F	(U _{k=2})
Nitrato	6,29 ± 0,0999 mg/L-NO ₂	(U _{k=2})

⁽¹⁾ Trazable NIST SRM 3183

5. Cronograma

Envío de material de ensayo	30/Julio/2010
Fecha límite de envío de resultados	27/Agosto/2010
Envío informe de ensayo de aptitud	30/Septiembre/2010

6. Análisis estadístico

6.1. Datos Inconsistentes:

Se evaluaron estadísticamente los datos anómalos en base al método estadístico de Grubbs. Una vez establecido los datos anómalos, sin ser estos excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

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:

$$Z = \frac{X - X_a}{\sigma_p}$$

Donde:

Z= Valor Z-score

X= Concentración reportada del analito en el material de ensayo

X_a= Valor asignado o de referencia

σ_p = Desviación estándar del ensayo de aptitud.

La desviación estándar del ensayo de aptitud, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz. El valor de Horwitz es reconocido como un criterio de "adecuación para los fines establecidos" en los ensayos de aptitud.

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

Donde:

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

En cualquier grupo de datos con distribución normal (Ver figura 1), los z-scores deberán estar entre el rango de ± 2 a ± 3 .

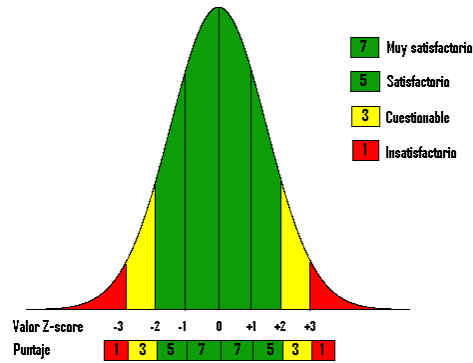


Figura 1

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.

Cabe señalar que para los fines del ensayo de aptitud es la evaluación Z-score individual la correspondiente al laboratorio, la que debe ser considerada como el resultado del análisis estadístico del presente interlaboratorios. Solo con el fin de realizar una evaluación global de desempeño del conjunto de los analitos, se asignó un puntaje a cada valor Z-score obtenido para cada analito y se calculó el promedio obtenido por el laboratorio. Esta evaluación solamente entrega una visión general del desempeño del laboratorio en el ámbito de los analitos por estos analizados.

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

7.1.- DATOS

Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 2, que se encuentran en los anexos.

De los 29 laboratorios adscritos: 4 no enviaron los resultados dentro del plazo establecido, lo que se expresa en un 86,2 % de respuesta en general.

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, un sólo laboratorio reporta el uso de cromatografía iónica . Para nitritos los laboratorios reportan principalmente el uso de espectrofotometría molecular UV-Visible. Ver tabla 3.

8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a la determinación de datos anómalos informados, la evaluación estadística reporto los siguientes resultados:

TABLA N° 1: Resumen análisis estadístico muestra

	Flúor	Nitritos
n	22	22
Valor asignado	2,97 mg/L- F	6,29 mg/L- NO ₂
σ_p	0,40	0,57
N° anómalos	1	2

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 4 se señalan los resultados z-score obtenidos.

Se realizaron los gráficos (ver anexos gráficos N° 1 y 2) de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios para cada analito. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

8. Evaluación de desempeño

La calificación respecto de la evaluación global de los analitos se puede observar para cada tipo de muestra en las Tablas N° 4.

Si bien, algunos laboratorios no realizaron todos los análisis, se promedió en relación al número de resultados informados.

Los gráficos circulares de la evaluación de desempeño se encuentran en los anexos gráficos N° 2.

Algunos laboratorios obtuvieron resultados satisfactorios en la evaluación individual de cada parámetro. Sin embargo, en algunos casos la evaluación parcial fue deficiente para alguno de los parámetros lo que afectó la evaluación de desempeño global.

9. Comentarios y Sugerencias

- a) 4 laboratorios de los 29 laboratorios adscritos no envió sus resultados.
- b) Dos laboratorios señalaron que la cantidad de muestra enviada era insuficiente para la metodología por ellos utilizada. Sólo un laboratorio solicitó en la hoja acuso recibo el envío de una cantidad extra de muestra, la que fue proporcionada.
- c) Respecto a los métodos de análisis; un laboratorio reportó el uso de cromatografía iónica, cuyos resultados para flúor y nitritos fueron cuestionable e insatisfactorio respectivamente.
- d) En relación a los resultados parciales, los resultados informados para flúor presentan un mayor porcentaje de satisfactoriedad (96%) respecto a los de nitritos (72%).
- e) Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de cuestionables o cercano a sobrepasar el límite de satisfactoriedad, evaluar las posibles causas de desviación de resultados.
- f) Existiendo valores de Z-Score muy 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 analítico, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.
- g) Los laboratorios que finalmente no informaron en forma correcta en la planilla de inscripción el código confidencial asignado no fueron considerados en la evaluación del informe.
- h) La versión oficial del presente informe se encuentra publicado en la página Web: www.ispch.cl

10. 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 , S): 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. 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 encima o debajo del valor medio o de referencia

11. Referencias

1. NCh 2445/1 y2 (1999). Ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorio. INN
2. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
3. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
4. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
5. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.

12. Anexos

Tabla N° 2. Resultados promedios reportados por los laboratorios

Código Laboratorio	N°	Flúor mg /L-F	Nitrito mg/L-N	Nitrato mg/L-NO ₂
QAA0305	40	**		5,05
QAA0306	30	2,77		16,45
QAA0308	39	2,65	**	**
QAA0312	37	2,40		5,95
QAA0313	33	1,95		6,00
QAA0319	27	2,52		5,81
QAA0321	20	2,70		7,39
QAA0322	32 / 16	2,83		5,86
QAA0323	34	2,41		9,30
QAA0324	35	NR		0,23
QAA0325	25	2,40		6,10
QAA0328	*	*	*	*
QAA0330	14	2,80	**	**
QAA0338	*	*	*	*
QAA0340	26	***		6,32
QAA0341	21	2,87		5,01
QAA0342	28	2,51		5,84
QAA0345	*	*	*	*
QAA0353	5	2,80	1,46	4,80
QAA0358	*	*	*	*
QAA0359	31	2,56		6,73
QAA0360	8	2,58		5,47
QAA0362	11	2,82	**	**
QAA0363	36	2,88		6,39
QAA0368	7	2,80		4,48
QAA0373	15	2,76		6,40
QAA0374	1	2,72		5,75
QAA0375	10	2,48		3,75
QAA0380	2	2,62		3,42

*: No se recepcionó planilla de resultados.

** : No reporto resultados.

***: No participo en este análisis en particular.

Tabla N° 3. Métodos reportados por los laboratorios

Código Laboratorio	Flúor	Nitrato
QAA0305	**	Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21 ^o Edition, 2005. 4500-NO ₂ -B.
QAA0306	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0308	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	**
QAA0312	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0313	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	No indica
QAA0319	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0321	Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0322	Electrodo Ión Selectivo. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 21th edition. Part 4500-F.	Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21 ^o Edition, 2005. 4500-NO ₂ -B.
QAA0323	Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Visible HACH
QAA0324	**	Espectrofotometría de Absorción Molecular. Grau y Mirra. Manual métodos de análisis fisicoquímico de alimentos, aguas y suelos. ISP 1998.
QAA0325	Electrodo Ión Selectivo. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 19th edition. Part 4500-F.	Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Visible HACH. Manual de Procedimientos 1996-1999. USA.
QAA0328	*	*
QAA0330	Electrodo Ión Selectivo.	**
QAA0338	*	*
QAA0340	***	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0341	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0342	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. SISS	Espectrofotometría de Absorción molecular. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0345	*	*
QAA0353	Electrodo Ión Selectivo.	Método colorimétrico Spectroquant Nova-60
QAA0358	*	*
QAA0359	Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de absorción molecular. Grau y Mirra.
QAA0360	Electrodo Ión Selectivo.	No indica
QAA0362	Electrodo Ión Selectivo.	**
QAA0363	Electrodo Ión Selectivo. Norma de uso de fluoruros en la prevención odontológica 2008. MINSAL.	Espectrofotometría de Absorción Molecular. Grau y Mirra. Manual métodos de análisis fisicoquímico de alimentos, aguas y suelos. ISP 1998.
QAA0368	Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de absorción molecular. Grau y Mirra.
QAA0373	Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de absorción molecular. Grau y Mirra.
QAA0374	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría de absorción molecular. Diazotación. HandBook DR 2000HACH. aprobado por EPA.
QAA0375	Electrodo Ión Selectivo. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 21th edition. Part 4500-F. Modificado.	Espectrofotometría de absorción molecular. Diazotación. HandBook 3er Ed 1997. aprobado por EPA.
QAA0380	Cromatografía Iónica. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 21th edition. Part 4500-A.	Cromatografía Iónica. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21 ^o Edition, 2005. 4500-A.

*: No se recepción planilla de resultados.

** : No reporto resultados.

***: No participo en este análisis en particular.

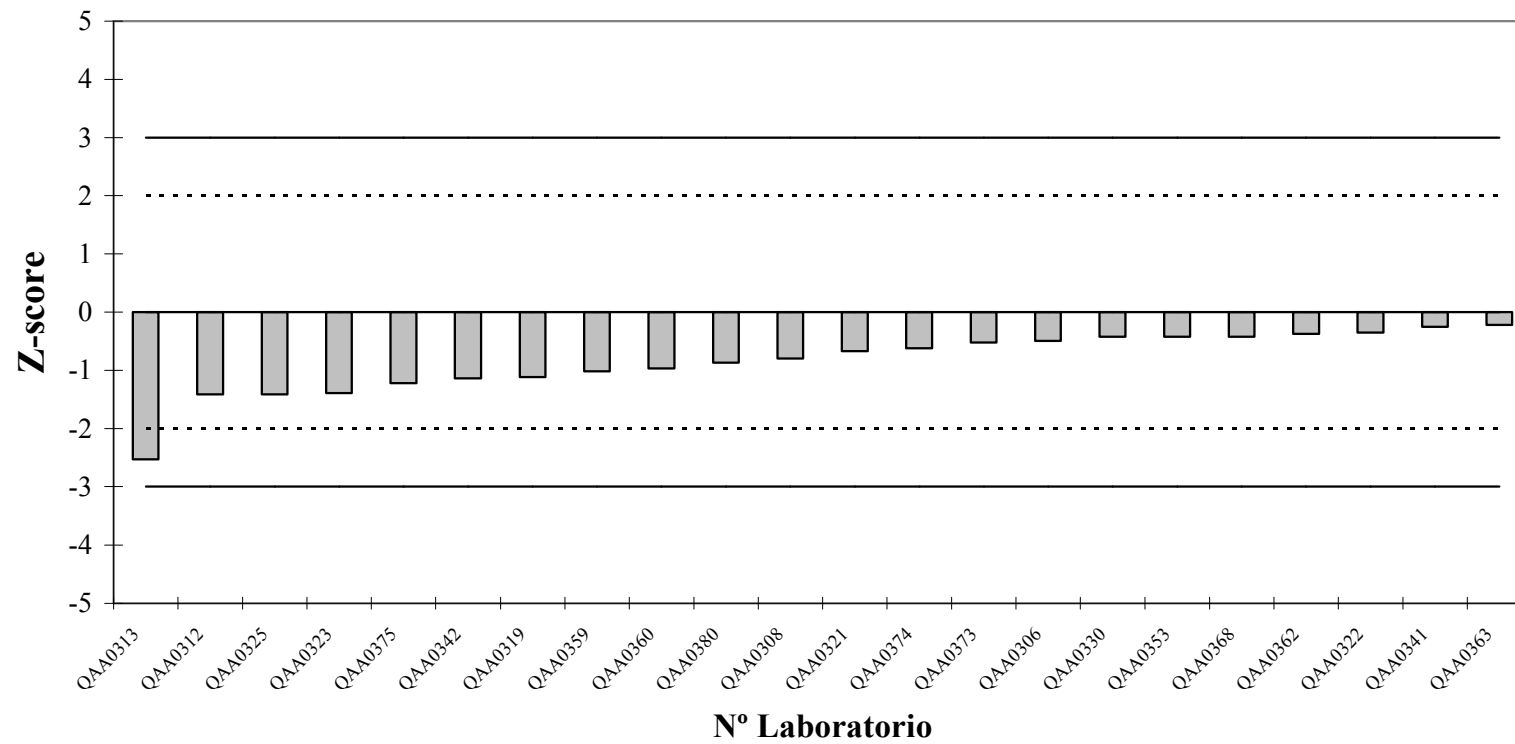
Tabla N° 4: Valores Z-score

Código Laboratorio	z-score Flúor	Puntaje Flúor	Z-score Nitrito	Puntaje Nitrito	Promedio Puntaje	Evaluación
QAA0305	**	**	-1,63	5	5	Satisfactoria
QAA0306	-0,50	7	13,31	1	4	Cuestionable
QAA0308	-0,79	7	**	**	7	Altamente satisfactoria
QAA0312	-1,41	5	-0,45	7	6	Satisfactoria
QAA0313	-2,53	3	-0,38	7	5	Satisfactoria
QAA0319	-1,12	5	-0,63	7	6	Satisfactoria
QAA0321	-0,67	7	1,44	5	6	Satisfactoria
QAA0322	-0,35	7	-0,56	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0323	-1,39	5	3,94	1	3	Cuestionable
QAA0324	**	**	-7,94	1	1	Insatisfactoria
QAA0325	-1,41	5	-0,24	7	6	Satisfactoria
QAA0330	-0,42	7	**	**	7	Altamente satisfactoria
QAA0340	**	**	0,04	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0341	-0,25	7	-1,68	5	6	Satisfactoria
QAA0342	-1,14	5	-0,59	7	6	Satisfactoria
QAA0353	-0,42	7	-1,95	5	6	satisfactorio
QAA0359	-1,02	5	0,58	7	6	Satisfactoria
QAA0360	-0,97	7	-1,07	5	6	Satisfactoria
QAA0362	-0,37	7	**	**	7	Altamente satisfactoria
QAA0363	-0,22	7	0,13	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0368	-0,42	7	-2,37	3	5	Satisfactoria
QAA0373	-0,52	7	0,14	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0374	-0,62	7	-0,71	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0375	-1,21	5	-3,33	1	3	Cuestionable
QAA0380	-0,87	7	-3,76	1	4	Cuestionable

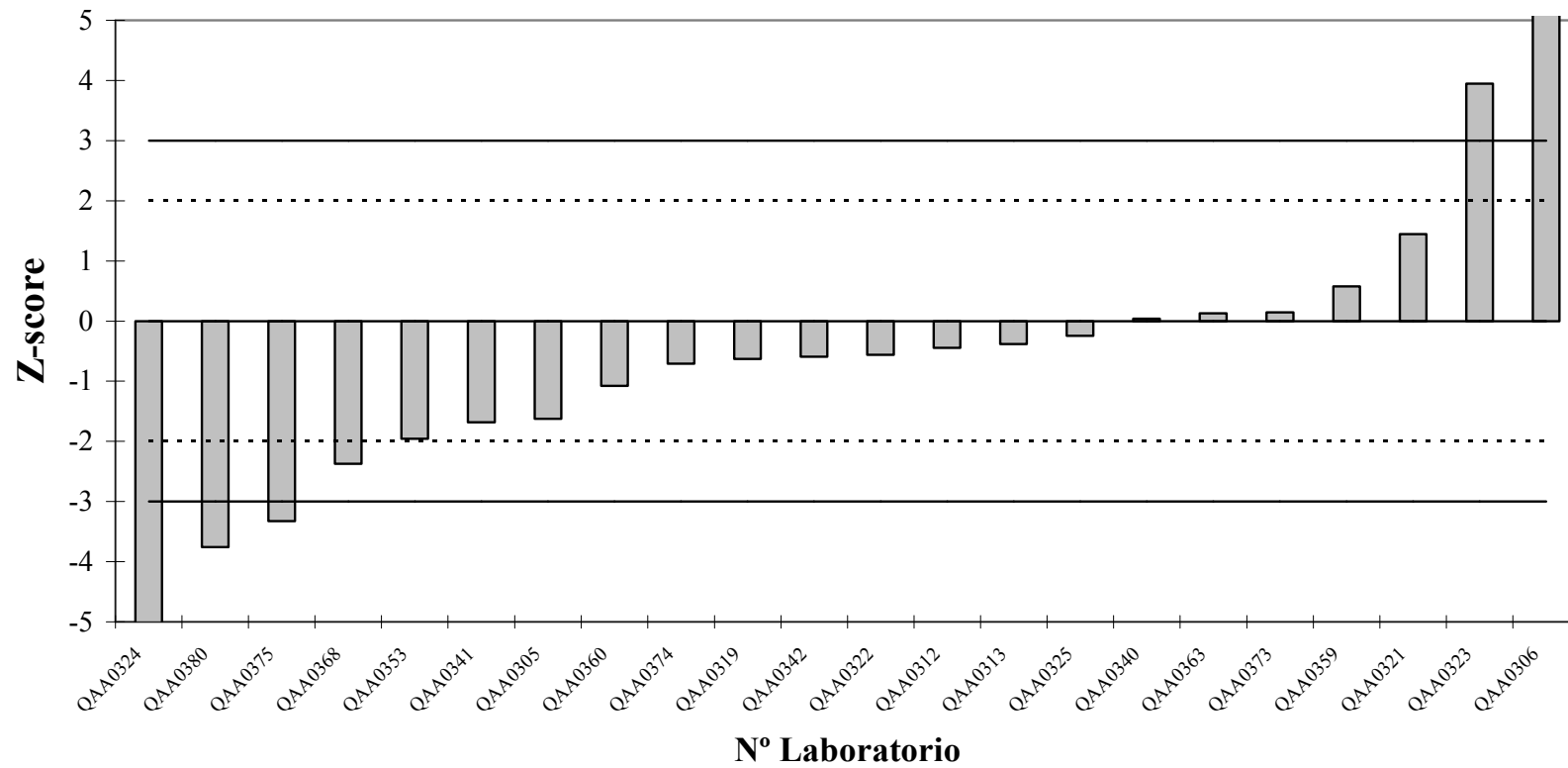
** : No reporto resultados.

Gráficos N° 1: Gráficos de distribución Z-score

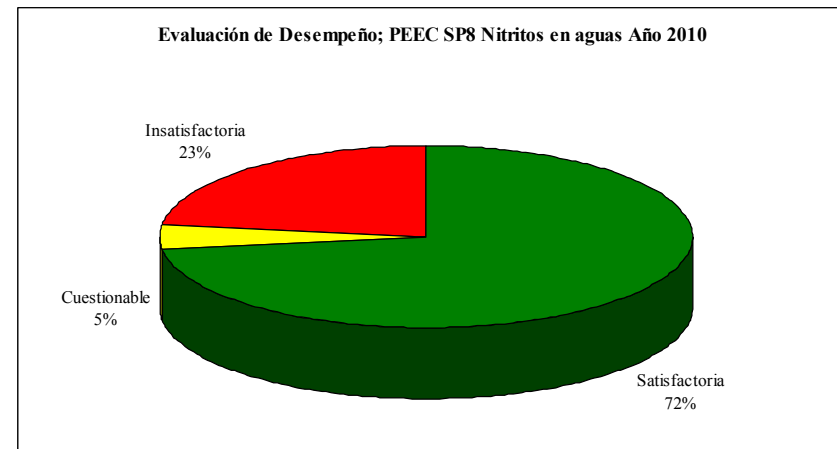
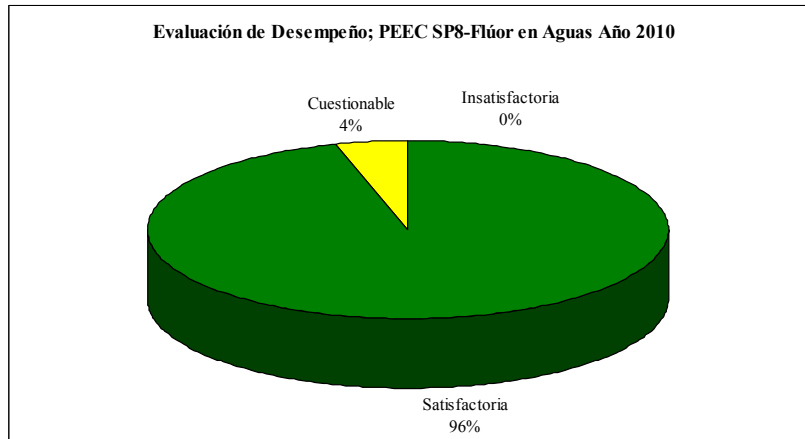
Flúor en matriz de Agua, Ronda PEEC, SP8, 2010.
Distribución de Z-score.
Valor Asignado: 2,97 Unidades: mg/L- F.



Nitritos en matriz de Agua, Ronda PEEC, SP8, 2010.
Distribución de Z-score.
Valor Asignado: 6,29 Unidades: mg/L- NO₂.



Gráficos N° 2: Gráficos de Evaluación de Desempeño





PEEC

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD
