



MINISTERIO DE SALUD  
INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA DE CHILE  
DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL  
CENEAL

PEEC- SP8- 2007

DETERMINACION DE  
ANIONES EN AGUAS

Programa Piloto

Flúor en Aguas





**INFORME DE RESULTADOS  
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD  
QUIMICA DE ALIMENTOS Y AMBIENTAL  
SUBPROGRAMA 8- Piloto "DETERMINACIÓN DE FLUOR EN AGUAS"**

**PEEC-SP8-2007**

PEEC – Química de Alimentos y Ambiental  
Departamento Salud Ambiental  
Instituto de Salud Pública de Chile  
Maratón 1000, Ñuñoa  
Santiago de Chile

**Redactor Técnico:**  
Q.F. Soraya Sandoval R.

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

Teléfono: (56)(2)3507526

Fax: (56)(2)3507589

## Indice

---

Lista de participantes.....	2
Profesionales responsables.....	3
Introducción.....	3
Material de ensayo - Envío.....	3
Cronograma.....	4
Análisis estadístico.....	4
Resultados informados por los participantes.....	6
Datos.....	6
Métodos.....	6
Análisis estadístico de los resultados informados .....	7
Evaluación del desempeño de los participantes.....	9
Comentarios.....	9
Glosario.....	9
Referencias.....	10

## **1. Lista de Participantes**

---

SEREMI Salud Región de Arica- Parinacota  
Laboratorio del Ambiente de Arica  
Arica, Chile

SEREMI Salud Región Tarapacá  
Laboratorio del Ambiente de Iquique  
Iquique, Chile

SEREMI Salud Región de Antofagasta  
Laboratorio del Ambiente de Antofagasta  
Antofagasta, Chile

SEREMI Salud Región de Atacama  
Laboratorio del Ambiente de Copiapó  
Copiapó, Chile

Aguas del Valle  
Copiapó, Chile

SEREMI Salud Región de Coquimbo  
Laboratorio del Ambiente de Coquimbo  
La Serena, Chile

SEREMI Salud Región de Valparaíso  
Laboratorio del Ambiente Aconcagua  
San Felipe, Chile

SEREMI Salud Región de Lib. B. O'Higgins  
Laboratorio del Ambiente Rancagua  
Rancagua, Chile

SEREMI Salud Región de Maule  
Laboratorio del Ambiente de Maule  
Talca, Chile

SEREMI Salud de Biobío  
Laboratorio del Ambiente de Ñuble  
Chillán, Chile

SEREMI Salud Región del Biobío  
Laboratorio del Ambiente Concepción  
Concepción, Chile

## **2. Profesionales Responsables**

---

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

- QF. Enedina Lucas ( Jefe Unidad de Coordinación de Laboratorios Ambientales)
- Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos Intercomparación Química de Alimentos y Ambiente)
- T. Fabiola Muñoz (Unidad de Coordinación de Laboratorios Ambientales)
- Mirtha Pimentel (Unidad de Coordinación de Laboratorios Ambientales)

## **3. Introducción**

---

En el año 2006, el Departamento de Salud Bucal, solicitó al Instituto de salud Pública de Chile, capacitar a 14 Laboratorios del Ambiente de SEREMIS de Salud, que fueron equipados con un equipo potenciométrico de Electrodo Ion Selectivo (EIS). Dicho año, el Departamento de Salud Ambiental realiza dicha transferencia tecnológica a través del Laboratorio de Aguas del Subdepartamento del Ambiente.

En el año 2007, como una forma de evaluar la implementación de dicha metodología a nivel regional se realiza este ensayo de aptitud piloto, con carácter de ensayo colaborativo.

## **4. Material de Ensayo - Envío**

---

El material de ensayo correspondió a una muestra de material de referencia adquirido de 0,03 mg/L, se envió botella plástica con aproximadamente 60 mL de agua denominada: Flúor en Aguas, con su respectiva codificación (código de la muestra).

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de flúor en duplicado. Los resultados fueron reportados por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente, con tres cifras significativas decimales.

Se incluyó los protocolos sobre metodología analítica para la determinación de Flúor en aguas transferida, se recomendó a los participantes incluir, si es posible, la muestra del interlaboratorio, dentro de una partida analítica, es decir, una partida de ensayos de muestras, para que refleje los resultados informados sean mas representativos del comportamiento de una muestra durante el desarrollo de los ensayos de rutina del laboratorio participante.

Además, se solicitó a los participantes que informaran 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 adecuados elementos de protección personal adecuados al manipular el material de ensayo y al desarrollar la experiencia analítica.

## 5. Cronograma

Envío de Material de Ensayo	25/Septiembre/2007
Fecha límite de Envío de Resultados	25/Octubre/2007
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados	23/Noviembre/2007*

\* 5 de Diciembre del 2007

## 6. Análisis estadístico

### 6.1. Datos Inconsistentes:

Se evaluaron estadísticamente los datos inconsistentes en base a el método estadístico de media Robusta (MAD) para el anion en estudio. Una vez establecido los datos aberrantes se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

Los resultados obtenidos de los resultados aberrantes se encuentran en el *Gráfico Determinación de resultados outliers*.

### 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 de referencia del material de ensayo, y la desviación estándar del material de referencia o de los participantes.

El z-score es definido por la siguiente ecuación, para esta evaluación:

$$Z = \frac{X - m}{S}$$



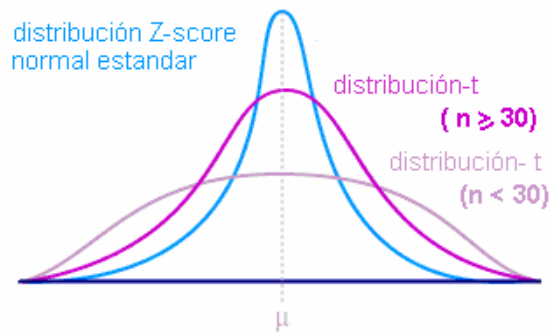
Donde:

Z= Valor Z-score

C= concentración reportada del analito en el material de ensayo

m= valor asignado

s = desviación estándar de los laboratorios.



En cualquier grupo de datos con distribución normal, los z-scores deberán estar entre el rango de  $\pm 2$  a  $\pm 3$ . Los criterios de aceptabilidad, están definidos por la puntuación obtenida por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

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

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

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

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.

Los resultados obtenidos del estudio de Z-score se encuentran en la *Tabla de resultados recibidos por código y cálculo de Z-score*

## 7. Resultados informados por los participantes del PEEC

### 7.1.- DATOS

Los resultados enviados por los participantes pueden ser evaluados en las siguientes tablas:

**Tabla 1: Resultados de Flúor, mg/L**

Código Laboratorio	Resultado 1	Resultado 2	Promedio
1 503	0,06	0,06	0,06
2 510			
3 641	0,02	0,019	0,0195
4 517	0,015	0,018	0,0165
4 6540	0,25	0,25	0,25
5 518	0,011	0,014	0,0125
6 519	0,0306	0,0304	0,0305
9 531	0,02	0,02	0,02
10 538	0,038	0,038	0,038
11 545	0,018	0,019	0,0185
13 C 562	0,019	0,02	0,0195
15 S 771	0,015	0,015	0,015
17 582	0,02	0,02	0,02
19 587	0,0191		0,0191
20 588	0,02	0,02	0,02
24 8322	0,05	0,05	0,05

### 7.2.- Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación del anlito en estudio se encuentran en:

**Tabla 5: Métodos de análisis utilizados.**

Código Laboratorio	Método	LDM	U
1 503	EIS		
2 510			
3 641	AOAC		
4 517	St. Methods AWWA	0,041	
4 6540	EIS	0,1	
5 518	EIS		0,004
6 519	EIS	0,02	
9 531	IEE	0,05	<0,01
10 538	EIS	0,5	<0,01
11 545	EIS	0,09	
13 C 562	ISP		
15 S 771	EIS	0,009	

Código Laboratorio	Método	LDM	U
17 582	EIS	0,01	
19 587			
20 588	EIS		0
24 8322	AWWA 4500-C	0,1	0,05

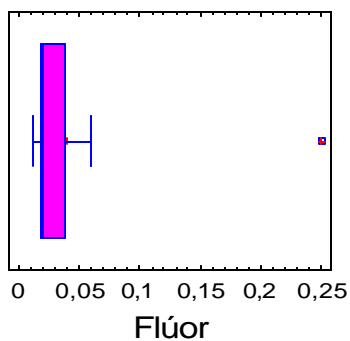
Los laboratorios participantes, informaron que su método de análisis es por Electrodo Ión Selectivo.

## 8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a la determinación de datos aberrantes informados, se determino lo señalado a continuación.

### Gráficos N° 1: Determinación de resultados outliers.

Box-and-Whisker Plot



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

**TABLA RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO**

	Flúor mg/L
n	15
Valor de referencia	0,04
s	0,059
N° outliers	1

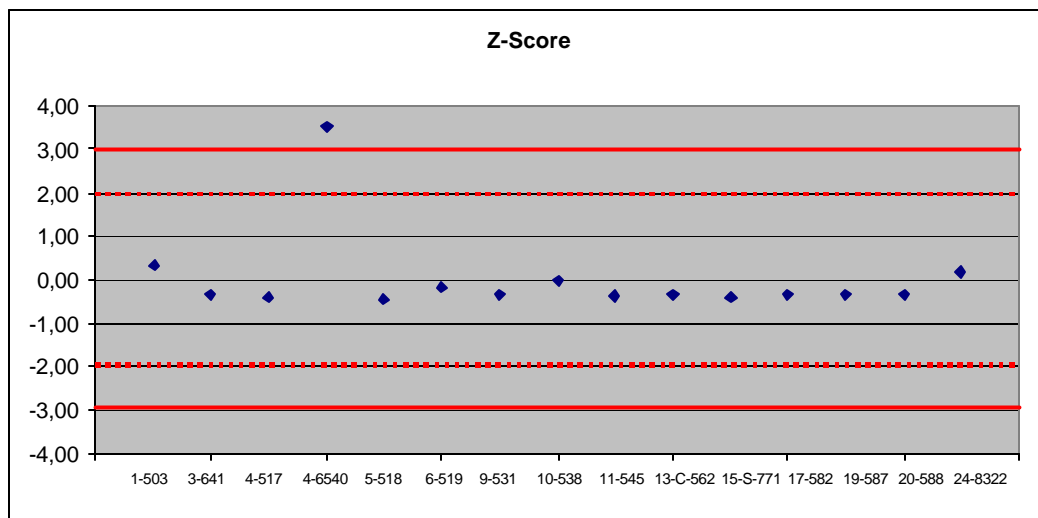
Si bien el valor del material de referencia es de 0,03 mg/L se utilizo como valor de referencia para el calculo del Z-Score el valor de referencia promedio de los laboratorios participantes.

En relación a los cálculos de valores Z-Score, los resultados obtenidos se observan en las siguientes tablas:

Código Laboratorio	Promedio	Z-Score
1 503	0,06	0,34
3 641	0,0195	-0,34
4 517	0,0165	-0,39
4 6540	0,25	3,53
5 518	0,0125	-0,46
6 519	0,0305	-0,16
9 531	0,02	-0,34
10 538	0,038	-0,03
11 545	0,0185	-0,36
13 C 562	0,0195	-0,34
15 S 771	0,015	-0,42
17 582	0,02	-0,34
19 587	0,0191	-0,35
20 588	0,02	-0,34
24 8322	0,05	0,17

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

**Gráfico 2: Comportamiento de Z-score por códigos.**



## 8. Evaluación de desempeño

En relación a la evaluación de desempeño de los laboratorios, respecto al análisis de flúor en aguas, estableciéndose que el valor de referencia se encontraba muy cerca del límite de detección del método, la evaluación de desempeño de este ensayo piloto, revela que la mayoría de los laboratorios, en el rango de medición, informo la muestra cerca o bajo el límite de detección. Si bien, el resultado de a mayoría se encuentra dentro del rango de satisfactorio, se requiere la utilización de un material de ensayo con un valor superior, cercano al LMP en la Norma Chilena de Agua Potable, para obtener una evaluación más objetiva.

## 9. Comentarios

1. El rango de medición sugerido en el protocolo de envío fue inadecuado para el valor de referencia utilizado.
2. Los laboratorios deben evaluar la utilización de método de adición estándar cuando el valor de medición de flúor es bajo 0,3 mg/L.
3. La mayoría de los laboratorios que participaron en la capacitación realizada en el ISP, implemento la metodología de Electrodo Ión selectivo para el análisis de flúor. Solo un laboratorio de los participantes, no informo el resultado, debido a problemas con el electrodo.
4. Solo un laboratorio obtuvo un resultado superior al de referencia.
5. El presente ensayo piloto, permitió evaluar los protocolos, métodos de evaluación estadística y características del material de referencia a utilizar, lo que permitirá realizar las debidas medidas correctivas para el 2008.

## 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.

**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.

**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.

**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.

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

**Desviación estándar residual:** Medida que refleja la dispersión de los valores procedentes de la diferencias entre las señales observadas y las predichas denominadas residuos.

**Coefficiente de Variación Porcentual (CV%):** Parámetro que permite comparar grado de dispersión de dos distribuciones que no vienen dadas en las mismas unidades o que corresponden a poblaciones extremadamente desiguales. Se define como el cociente entre la desviación típica y el valor absoluto de la media aritmética.

**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. ISO Guide 43-1. 1997 (E). Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing.
2. ILAC-G13:2000. Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
3. Abdi, H. (2007). [Z-scores](#). In N.J. Salkind (Ed.), *Encyclopedia of Measurement and Statistics*. Thousand Oaks, CA: Sage.
4. "Method Nells-Akland". Applied Occupational Environmental Hygienic Vol 5, N° 1, pág. 46-51,1990.
5. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, Apr 2001.