



MINISTERIO DE SALUD
INSTITUTO DE SALUD PUBLICA DE CHILE
DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
CENECAL

PEEC- SP8- 2007

DETERMINACION DE
ANIONES EN AGUAS

Nitritos en Aguas



**INFORME DE RESULTADOS
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD
QUIMICA DE ALIMENTOS Y AMBIENTAL
SUBPROGRAMA 8- "DETERMINACIÓN DE NITRITOS 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

Teléfono: (56)(2)3507526

Fax: (56)(2)3507589

Indice

Lista de participantes.....	5
Profesionales responsables.....	6
Introducción.....	6
Material de ensayo - Envío.....	6
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 de los participantes.....	13
Comentarios.....	14
Glosario.....	14
Referencias.....	15

1. Lista de Participantes

<p>SEREMI Salud Región de Antofagasta Laboratorio del Ambiente Antofagasta Antofagasta, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de Coquimbo, Laboratorio del Ambiente Coquimbo La Serena, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de Valparaíso Laboratorio del Ambiente de Aconcagua San Felipe, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de Valparaíso Laboratorio del Ambiente Valparaíso-San Antonio Valparaíso, Chile.</p> <p>SEREMI Salud V Región Laboratorio del Ambiente Viña del Mar - Quillota Viña del Mar, Chile .</p> <p>SEREMI Salud RM Laboratorio de Salud Ambiental Santiago, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región Lib. B. O'Higgins Laboratorio del Ambiente Lib. Bernardo O'Higgins Rancagua, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región del Maule Laboratorio del Ambiente Maule Talca, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región del Biobío Laboratorio del Ambiente Ñuble Chillan, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región del Biobío Laboratorio del Ambiente Concepción Concepción, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región del Biobío Laboratorio del Ambiente de los Angeles Los ángeles, Chile</p> <p>Laboratorio de Toxicología Humana y Ambiental Universidad de Playa Ancha Subida Carvallo 270, Playa Ancha Valparaíso, Chile</p>	<p>Biotecmar Servicios Univ. Católica Stma. Concepción Av. Colón 2766 Talcahuano, Chile</p> <p>CENTRO E.U.L.A. Laboratorio de Química Ambiental Universidad de Concepción Campus universitario S/N Concepción, Chile</p> <p>GCL - Fundación Chile Santiago, Chile</p> <p>GCL - Fundación Chile Talcahuano, Chile</p> <p>SGS Chile Concepción, Chile</p> <p>CESMEC Ltda. – Sede Santiago Laboratorio de Alimentos Santiago, Chile</p> <p>Corthorn Quality Laboratorio de Alimentos Santiago, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de la Araucanía Laboratorio del Ambiente Temuco Temuco, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de los Lagos Laboratorio del Ambiente Osorno Osorno, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de los Lagos Laboratorio del Ambiente Llanchipal Puerto Montt, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de los Ríos Laboratorio del Ambiente Valdivia Valdivia, Chile</p> <p>SEREMI Salud Región de Magallanes Laboratorio del Ambiente Magallanes Punta Arenas, Chile</p> <p>Lecyca Universidad del Biobío Chillán, Chile</p>
--	--

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 1997, se inicia el ensayo de aptitud de nitritos en aguas, la presente corresponde a la décima ronda de intercomparación realizada por Departamento de Salud Ambiental del instituto de salud Pública de Chile.

4. Material de Ensayo - Envío

El material de ensayo correspondió a una muestra de material de referencia adquirido de, se envió botella plástica con aproximadamente 60 mL de agua denominada: 8A- Nitritos 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 nitritos en aguas, 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 solicito 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 anión 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:

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

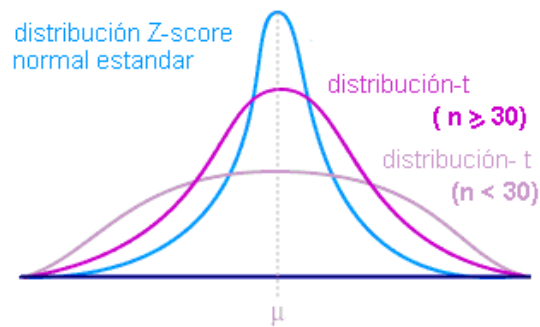
Donde:

Z = Valor Z-score

C = concentración reportada del analito en el material de ensayo

m = valor asignado

s = desviación estándar de los laboratorios o certificada.



En cualquier grupo de datos con distribución normal, los z-scores deberán estar entre el rango de ± 2 a ± 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 ≤ -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 Nitritos, mg/L

Nº	Código laboratorio	Resultado 1	Resultado 2	Promedio
1	3 641	1,6	1,72	1,660
2	5 518	1,21	1,21	1,210
3	6 519	1,1	1,2	1,150
4	7 522	1,3	1,3	1,300
5	8 528	*	*	*
6	8 4595	1,31	1,31	1,310
7	9 531	1	1,02	1,010
8	10 538	1,2	1,2	1,200
9	11 545	1,35	1,36	1,355
10	11 4314	1,49	1,47	1,480
11	12 4695	1,1	1	1,050
12	12 7061	1,2	1,2	1,200
13	13 C 562	1,4	1,4	1,400
14	13 C 4698	1,4	1,4	1,400
15	13 C 8225	1,29	1,31	1,300
16	15 S 771	1,4	1,4	1,400
17	16 577	1,4	1,4	1,400
18	17 582	1,3	1,3	1,300
19	18 584	1,4	1,4	1,400
20	19 587	*	*	*
21	20 588	1,3	1,3	1,300
22	21 592	1,5	1,5	1,500
23	24 4913	1,07	1,09	1,080
24	24 8322	1,1	1	1,050
25	25 9057	1,23	1,25	1,240

* No informo resultados

7.2.- Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de nitritos en aguas, se encuentran en:

Tabla 5: Métodos de análisis utilizados.

Nº	Código laboratorio	Método	LDM	U
1	3 641	AOAC	0,2	0,05
2	5 518	Mima-Grau		
3	6 519	Hach		
4	7 522	Diazotación HACH	0,01	0,05
5	8 528	*	*	*
6	8 4595	Manual SISS	0,09	0,005
7	9 531	Griess	0,02	0,02
8	10 538	Colorimetría	0,016	<0,01
9	11 545	Mima-Grau	0,05	0,04
10	11 4314	Mima-Grau	0,01	0,036
11	12 4695	Manual SISS 1997	0,05	0,15
12	12 7061	Manual SISS 1997	0,01	
13	13 C 562	Mima-Grau	0,05	0,007
14	13 C 4698	EAM	0,005	1,49%
15	13 C 8225	Manual ISP	0,05	0,03
16	15 S 771	Mima-Grau		
17	16 577	Mima-Grau	0,07	
18	17 582	Mima-Grau		
19	18 584	Mima-Grau		0
20	19 587	*	*	*
21	20 588	Mima-Grau		
22	21 592	Espectrofotometría UV-Visible	0,06	
23	24 4913	Manual SISS	0,1	0,15
24	24 8322	Espectrofotometría UV-Visible St. Methods 4500-B	0,02	0,01
25	25 9057	Espectrofotometría UV-Visible	0,01	0,02

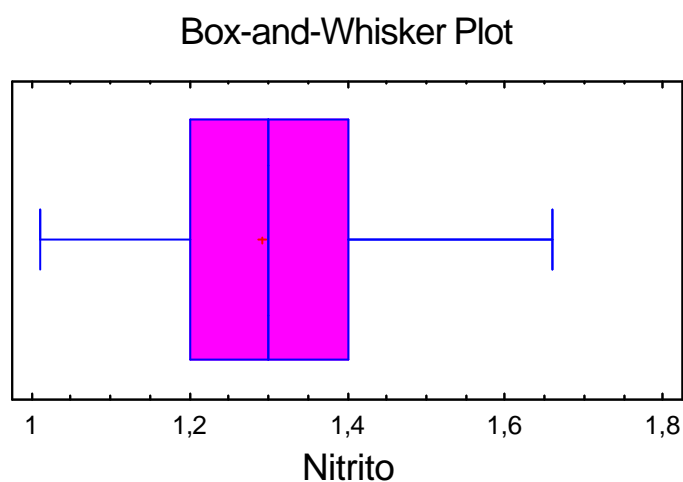
* No informado por el laboratorio

Los laboratorios participantes, informaron que su método de análisis es por espectrofotometría molecular.

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.



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

TABLA RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO

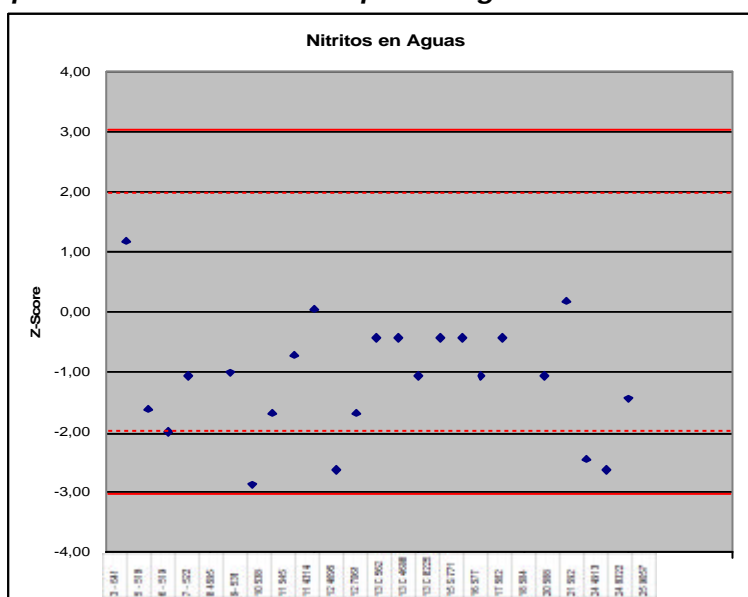
	Nitrito
n	23
Valor de referencia mg/L	1,47
s	0,16
N° outliers	0

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

Código laboratorio	Promedio	Z-Score
3 641	1,660	1,19
5 518	1,210	-1,62
6 519	1,150	-2,00
7 522	1,300	-1,06
8 4595	1,310	-1,00
9 531	1,010	-2,87
10 538	1,200	-1,68
11 545	1,355	-0,72
11 4314	1,480	0,06
12 4695	1,050	-2,62
12 7061	1,200	-1,68
13 C 562	1,400	-0,44
13 C 4698	1,400	-0,44
13 C 8225	1,300	-1,06
15 S 771	1,400	-0,44
16 577	1,400	-0,44
17 582	1,300	-1,06
18 584	1,400	-0,44
20 588	1,300	-1,06
21 592	1,500	0,19
24 4913	1,080	-2,43
24 8322	1,050	-2,62
25 9057	1,240	-1,44

Se realizaron los gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios. 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, se asignó de acuerdo al Z-score obtenido una puntuación, para obtener una calificación en el análisis de nitritos en aguas.

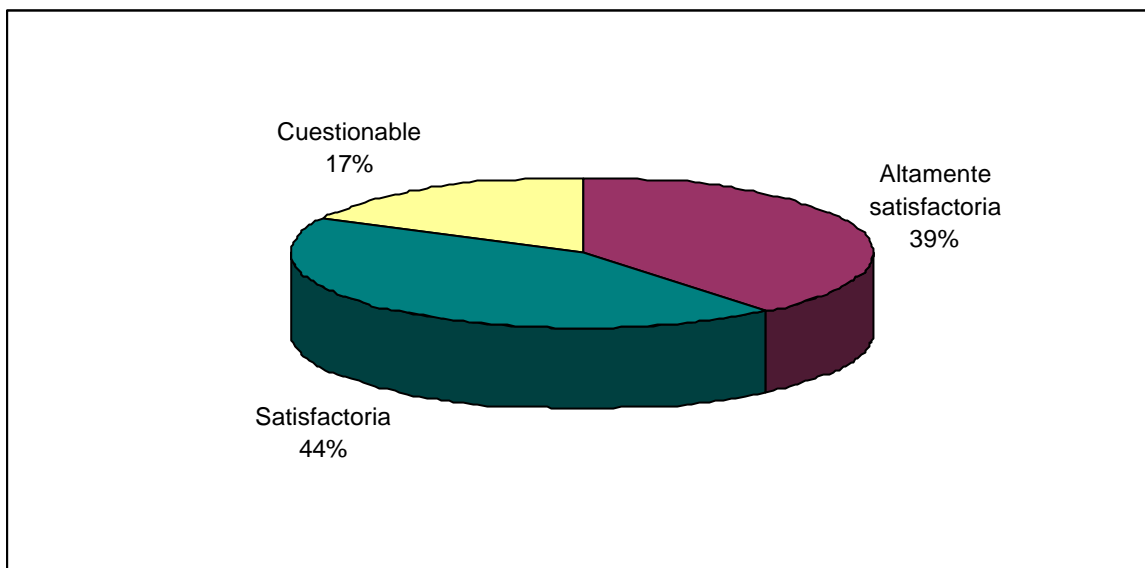
Z-Score	Puntaje
$Z \leq 1$	7
$1 < Z \leq 2$	5
$2 < Z \leq 3$	3
$Z > 3$	1

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

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

Código laboratorio	Z-Score	Puntaje	Evaluación
3 641	1,19	5	Satisfactoria
5 518	-1,62	5	Satisfactoria
6 519	-2,00	5	Satisfactoria
7 522	-1,06	5	Satisfactoria
8 4595	-1,00	7	Altamente satisfactoria
9 531	-2,87	3	Cuestionable
10 538	-1,68	5	Satisfactoria
11 545	-0,72	7	Altamente satisfactoria
11 4314	0,06	7	Altamente satisfactoria
12 4695	-2,62	3	Cuestionable
12 7061	-1,68	5	Satisfactoria
13 C 562	-0,44	7	Altamente satisfactoria
13 C 4698	-0,44	7	Altamente satisfactoria
13 C 8225	-1,06	5	Satisfactoria
15 S 771	-0,44	7	Altamente satisfactoria
16 577	-0,44	7	Altamente satisfactoria
17 582	-1,06	5	Satisfactoria
18 584	-0,44	7	Altamente satisfactoria
20 588	-1,06	5	Satisfactoria
21 592	0,19	7	Altamente satisfactoria
24 4913	-2,43	3	Cuestionable
24 8322	-2,62	3	Cuestionable
25 9057	-1,44	5	Satisfactoria

Grafico de Evaluación de Desempeño



9. Comentarios

1. Sobre el 70% de los resultados se encontraron en un rango de satisfactoriedad.
2. el 39% de los resultados informados es altamente satisfactorio.
3. No se determinaron valores aberrantes.
4. Solo un 17% de los resultados fue cuestionable, por lo que se sugiere a los laboratorios en esta situación evalúen las posibles causas de error.
5. De los 9 laboratorios que realizaron el análisis de nitritos con el método de espectrofotometría molecular Mirna- Grau, señalado en el protocolo del ISP, el 100% de los resultados fueron satisfactorios, de este porcentaje un 67% tuvo una evaluación altamente satisfactoria.

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.