

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

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS: NITRITO Y FLÚOR

INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD | SP8-2015 V.0



P E E C
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD



SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:
NITRITO Y FLÚOR

Coordinador (S) Ensayo de Aptitud

Q. F. Soraya Sandoval
v.0. 23-10-2015

Autorizado por:

Jefe (TyP) Departamento Salud Ambiental
BQ. Roberto Bravo M.

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



P E E C
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS: NITRITO Y FLÚOR

CONTENIDO

1. LISTA DE PARTICIPANTES	4
2. RESPONSABLES	5
3. INTRODUCCIÓN	5
4. MATERIAL DE ENSAYO	5
5. CRONOGRAMA	6
6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	6
7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC	8
8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS	8
9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO	9
10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS	9
11. REFERENCIAS	9
12. ANEXOS	10

1. LISTA DE PARTICIPANTES

1	BIOTECMAR Servicios, Universidad Católica de la Stma. Concepción	Concepción
2	Centro de Estudios , Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Concepción	Concepción
3	Centro de Estudios , Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Santiago	Santiago
4	Centro de Estudios , Medición y Certificación de Calidad (CESMEC) S.A. Sede Iquique	Iquique
5	GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio, Sede Santiago	Santiago
6	Laboratorio Ambiental de SEREMI de Salud Región de Arica y Parinacota	Arica
7	Laboratorio Ambiental Viña del Mar, SEREMI de Salud Región de Valparaíso	Viña del Mar
8	Laboratorio Ambiental Ñuble, Delegación provincial Ñuble, SEREMI de Salud del Bío- Bío	Chillán
9	Laboratorio Ambiental O'Higgins, SEREMI de Salud O'Higgins	Rancagua
10	Laboratorio Ambiental SEREMI de Salud Araucanía	Temuco
11	Laboratorio Ambiental SEREMI de Salud Región del Maule	Talca
12	Laboratorio Ambiental Bio Bío, SEREMI de Salud Bío- Bío	Los Ángeles
13	Laboratorio de Alimento y Agua , Instituto de Agroindustria	Temuco
14	Laboratorio de Alimentos Instituto Medicina Preventiva Veterinaria , Universidad Austral de Chile	Valdivia
15	Laboratorio de Ensayos Aguas Decima S.A.	Valdivia
16	Laboratorio de Salud Ambiental Antofagasta SEREMI de Salud Región de Antofagasta	Antofagasta
17	Laboratorio de Salud Ambiental Concepción, SEREMI de Salud Región del Bío- Bío	Concepción
18	Laboratorio de Salud Pública SEREMI de Salud Atacama	Copiapó
19	Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Aysén	Puerto Aysén
20	Laboratorio del Ambiente Llanquihue SEREMI Salud Región Los Lagos	Puerto Montt
21	Laboratorio del Ambiente Osorno SEREMI Salud Región de Los Lagos	Osorno

22	Laboratorio del Ambiente SEREMI Salud Región de Los Ríos	Valdivia
23	Laboratorio del Ambiente SEREMI Salud Región Tarapacá	Iquique
24	Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Región de Coquimbo	La Serena
25	Laboratorio Lecyca Universidad del Bío- Bío	Chillán
26	Laboratorio Salud Pública Punta Arenas, SEREMI de Salud Magallanes	Punta Arenas
27	Laboratorio Sanitario Ambiental SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago
28	Laboratorio Satélite Puerto Natales SEREMI de Salud Magallanes	Puerto Natales
29	Sección Química Ambiental, Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Soraya Sandoval R (Coordinador PEEC)

Colaboradores:

- Gabriel Zambrano (embalaje y envasado de ítems de ensayo)

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. Una muestra de 50 mL para determinación de Flúor y una muestra de 100 mL para determinación de Nitrito en una matriz de agua, ambas debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos y sellados herméticamente, enviado a una temperatura de refrigeración.

Los ítems de ensayo, fueron elaborados por el Área de Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, del Instituto de Salud Pública de Chile,. La homogeneidad de las muestras se evaluaron por el método de electrodo ion selectivo (EIS) para flúor, y cromatografía iónica para nitritos.

Ambas muestras fueron homogéneas para flúor se obtuvo un S_{sam^2} de $0,0019 < al c$ (Critical) de $0,004$, y en el caso de nitrito S_{sam^2} de $0,0004 < al c$ (Critical) de $0,04$, siendo aceptables.

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

Analito	Valor	U (k=2)
Flúor (mg/L)*	1,870	+ 0,043
Nitritos (mg/L)**	3,535	+ 0,042

* Trazabilidad NIST SRM 3183

** Trazabilidad NIST SRM 8040

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

14 de Agosto 2015

Fecha límite de envío de resultados

10 de Septiembre 2015

Fecha de publicación del Informe preliminar Portal PEEC

19 de Octubre 2015

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 basado en el Z-score.

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

6.1. Z-score:

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

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

Dónde:

Z= Valor Z-score.

C= Concentración reportada del analito en el material de ensayo.

X_a= Valor asignado o de referencia.

σ_{pt} = Desviación estándar del ensayo de aptitud.

El valor asignado para la evaluación del flúor, se obtuvo en base a los datos obtenidos del test de homogeneidad.

El valor asignado para la evaluación del nitrito fue calculado por valor consenso de los participantes. La desviación estándar de la ronda en ambos casos, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

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

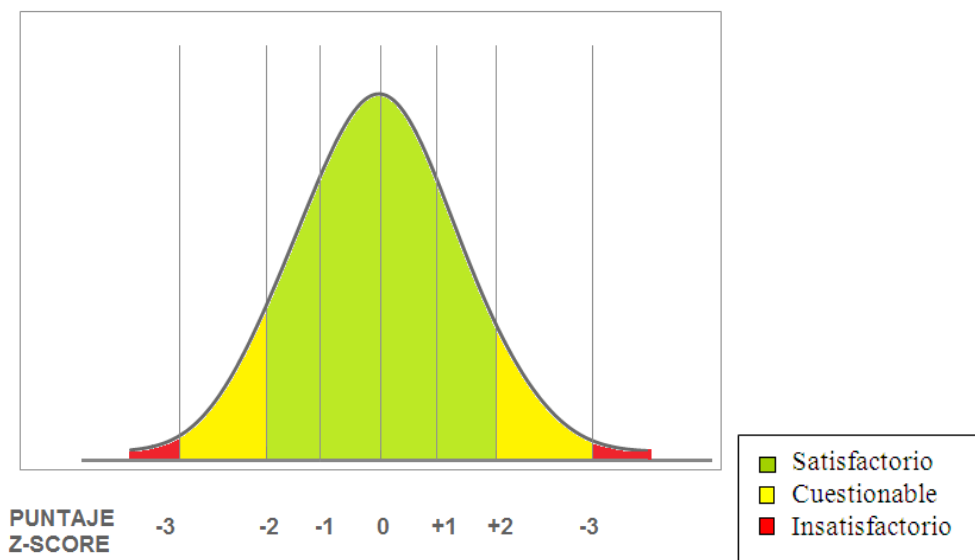
Dónde:

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

Los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

Figura1.

Valor de Z-score y criterios de aceptabilidad



[Z] ≤ 2: es decir, entre -2, 00 y +2,00 el resultado del laboratorio es “satisfactorio”.

2 < [Z] < 3: es decir, entre -2,01 y < -2,99 y; entre +2,01 y < +2,99 el resultado del laboratorio es “cuestionable”.

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

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 y Cromatografía Iónica.

Se indican diferentes métodos de referencia para el análisis de Flúor, siendo el más utilizado el Manual SISS ME-06-2007.

Se indican como métodos de referencia para el análisis de Nitrito: Manual SISS ME-17-2007, Método "In House", SMEW&W 4500-NO2- B, SMEW&W 4110 B.

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

Parámetros	Flúor (mg/L F-)	Nitrito (mg/L NO2-)
n	24	22
Valor asignado	1,87	3,50
σ pt	0,272	0,463
N° anómalos	0	0

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

El 100 % de los laboratorios que enviaron resultados de flúor presentó un desempeño satisfactorio $Z\text{-score} \leq 2$.

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) Los resultados obtenidos revelan que en el ensayo de aptitud el 100% de los laboratorios que reportaron sus resultados, tienen resultados satisfactorios.
- b) La versión oficial del informe final será publicado en la página Web: www.ispch.cl.

11. REFERENCIAS

1. Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers. Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
2. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
4. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.
5. Thompson, M., Ellison, S.L.R and Wood, R. 2006. The International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report).Pure Appl. Chem. 78, pp 145-196.
6. NCh-ISO 17043-2011, Evaluación de la conformidad – requisitos generales para los ensayos de aptitud

12. ANEXOS

ANEXO 1.

Tabla N° 2.

Resultados de Flúor y Nitrito reportados por los laboratorios, valores de Z-score y evaluación.

Laboratorio	Resultados mg/L F-	Flúor Z-Score	E	Resultados mg/L NO2-	Nitritos Z-Score	E
QAMA0979	**	**		3,56	0,14	S
QAMA0981	1,61	-0,95	S	3,50	0,01	S
QAMA0987	1,75	-0,44	S	**	**	
QAMA0989	1,79	-0,29	S	3,68	0,40	S
QAMA0990	1,91	0,15	S	*	*	
QAMA0993	1,79	-0,29	S	3,58	0,18	S
QAMA0999	1,77	-0,37	S	3,61	0,25	S
QAMA1000	1,51	-1,32	S	3,61	0,25	S
QAMA1002	**	**		3,60	0,22	S
QAMA1005	1,99	0,44	S	*	*	
QAMA1008	1,85	-0,07	S	3,28	-0,47	S
QAMA1012	1,70	-0,62	S	3,37	-0,27	S
QAMA1014	1,95	0,29	S	3,48	-0,03	S
QAMA1018	1,70	-0,62	S	3,28	-0,47	S
QAMA1019	1,85	-0,07	S	3,37	-0,27	S
QAMA1021	1,62	-0,92	S	3,16	-0,73	S
QAMA1035	1,83	-0,15	S	**	**	
QAMA1039	1,71	-0,59	S	*	*	
QAMA1040	1,70	-0,62	S	3,20	-0,64	S
QAMA1041	1,50	-1,36	S	3,75	0,55	S
QAMA1043	**	**		3,47	-0,06	S
QAMA1049	1,90	0,11	S	3,63	0,29	S
QAMA1050	1,60	-0,99	S	3,49	-0,01	S
QAMA1051	*	*		*	*	
QAMA1052	1,80	-0,26	S	3,62	0,27	S
QAMA1055	**	**		3,36	-0,29	S
QAMA1057	1,75	-0,44	S	**	**	
QAMA1060	1,65	-0,81	S	3,38	-0,25	S
QAMA1083	1,64	-0,84	S	3,84	0,74	S

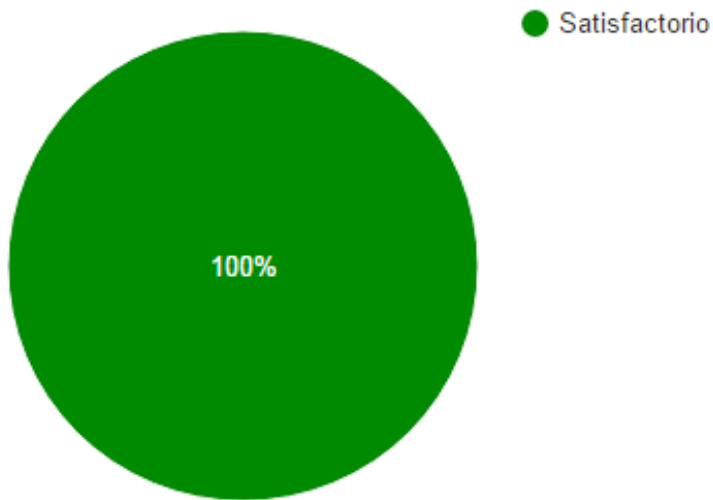
*: No envía planilla de resultados. No participa.

** : No informa resultado.

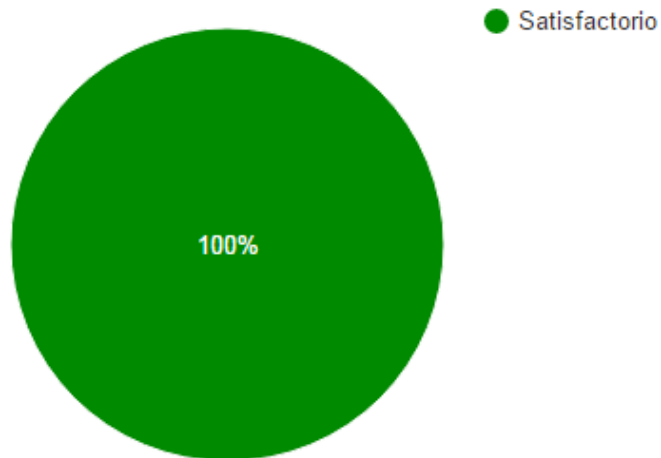
Evaluación de desempeño	E	Cuestionable	C
Satisfactorio	S	No Satisfactorio	I

ANEXO 2.
GRÁFICAS PORCENTUALES DE EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO.

2.a) Flúor

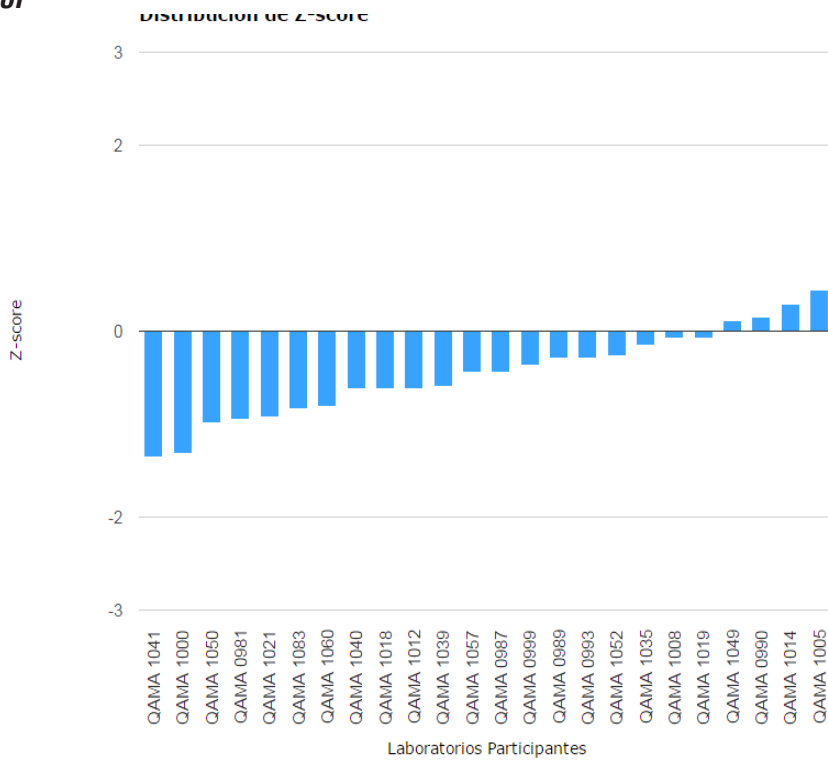


2.b) Nitritos

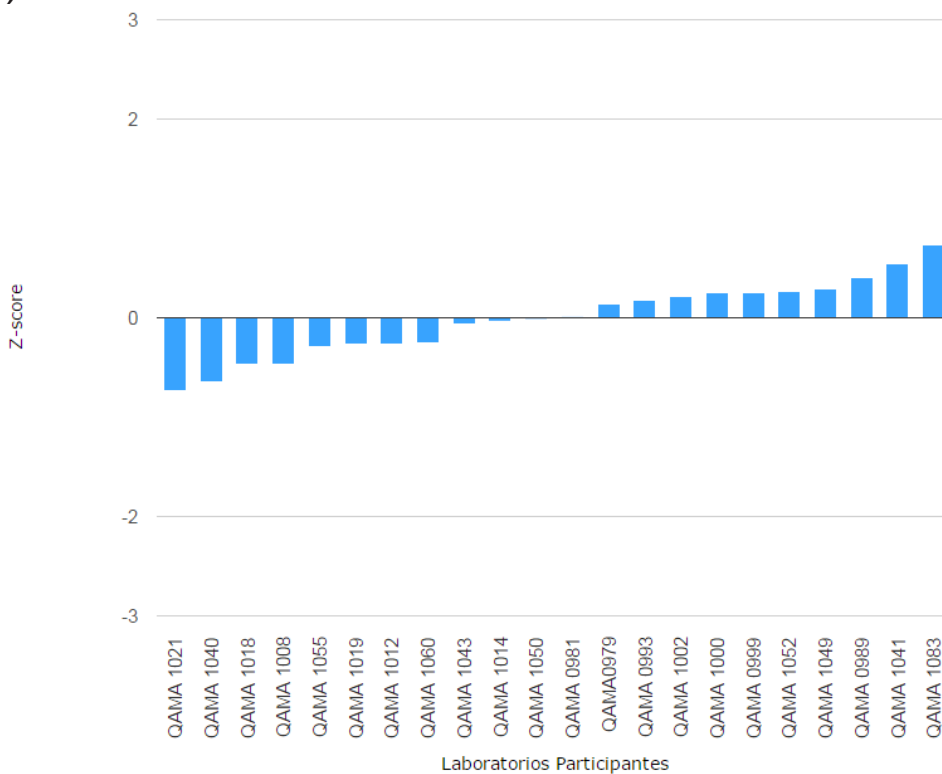


ANEXO 3. GRÁFICAS DE DISTRIBUCIÓN Z-SCORE VERSUS CÓDIGO LABORATORIO.

3.a) Flúor

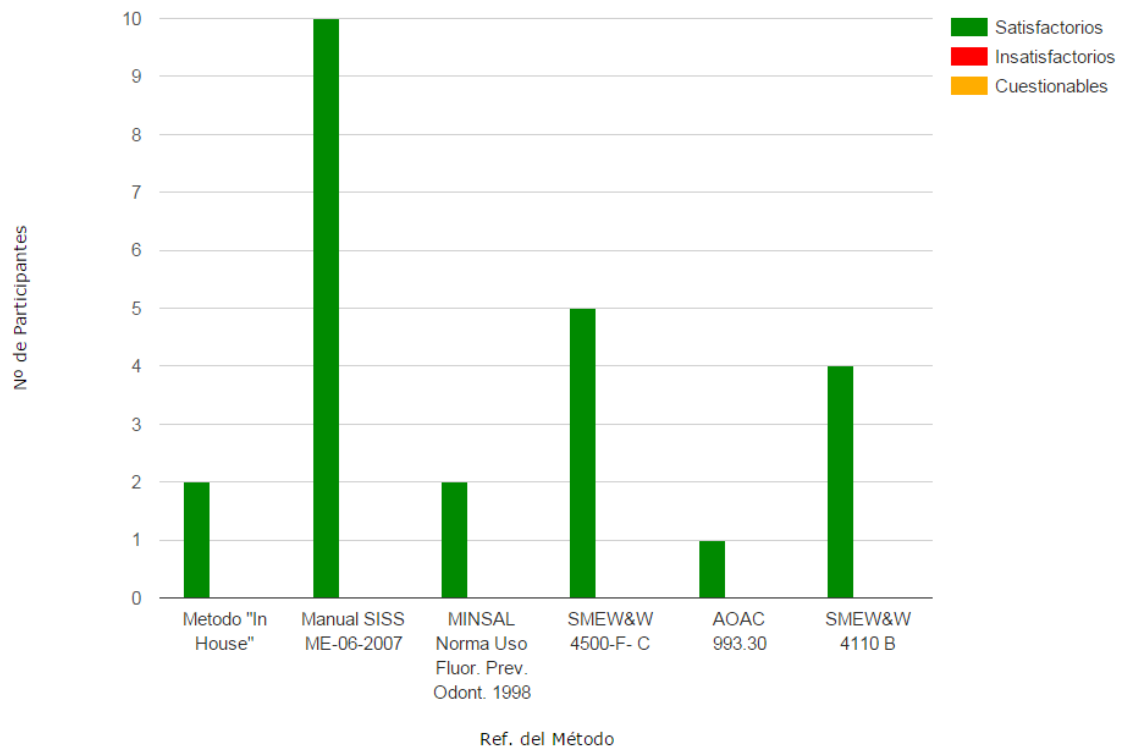


3.b) Nitritos

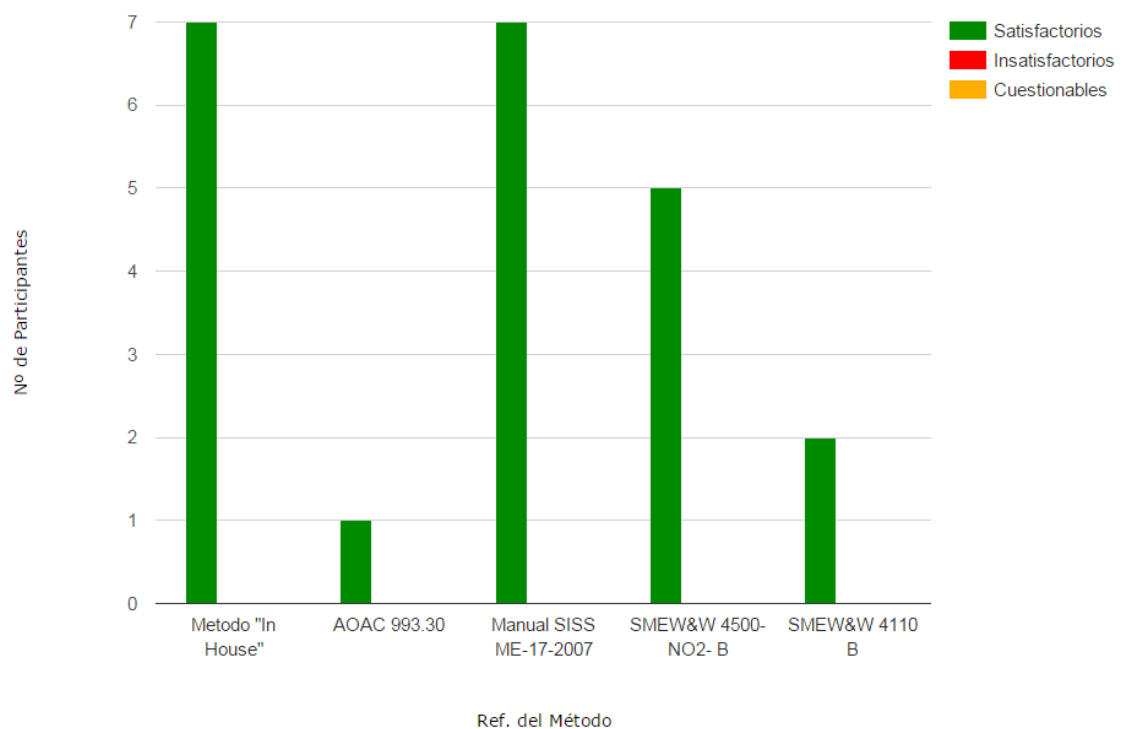


ANEXO 4. GRÁFICAS DE DESEMPEÑO VERSUS MÉTODO UTILIZADO.

4.a) Flúor

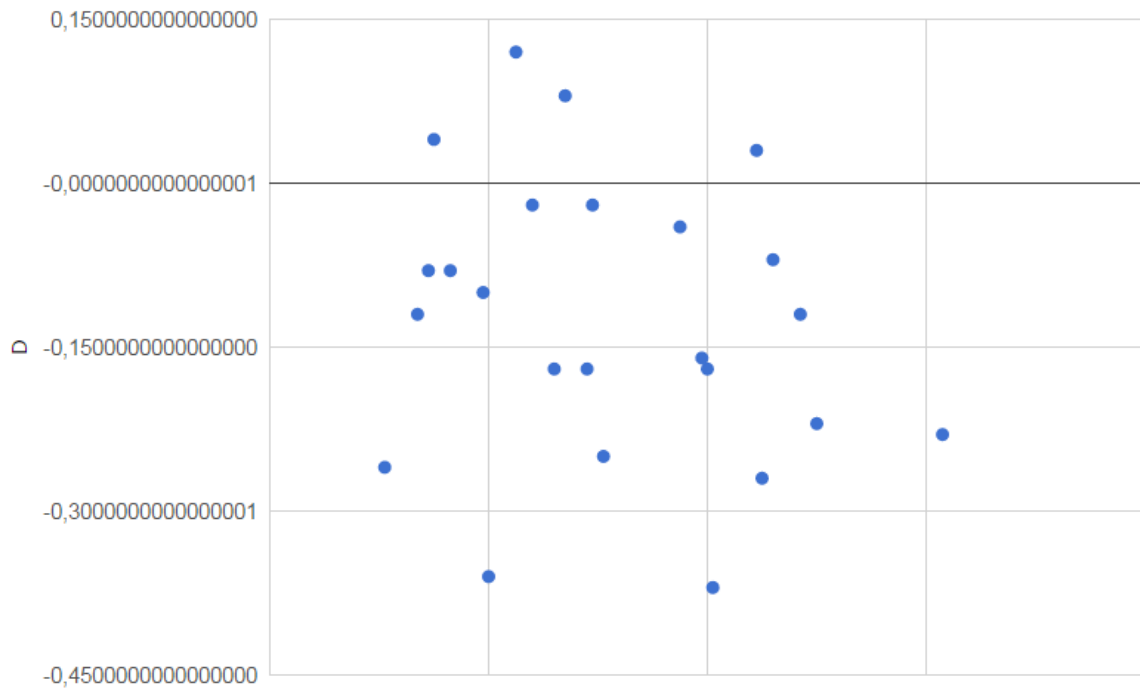


4b) Nitritos

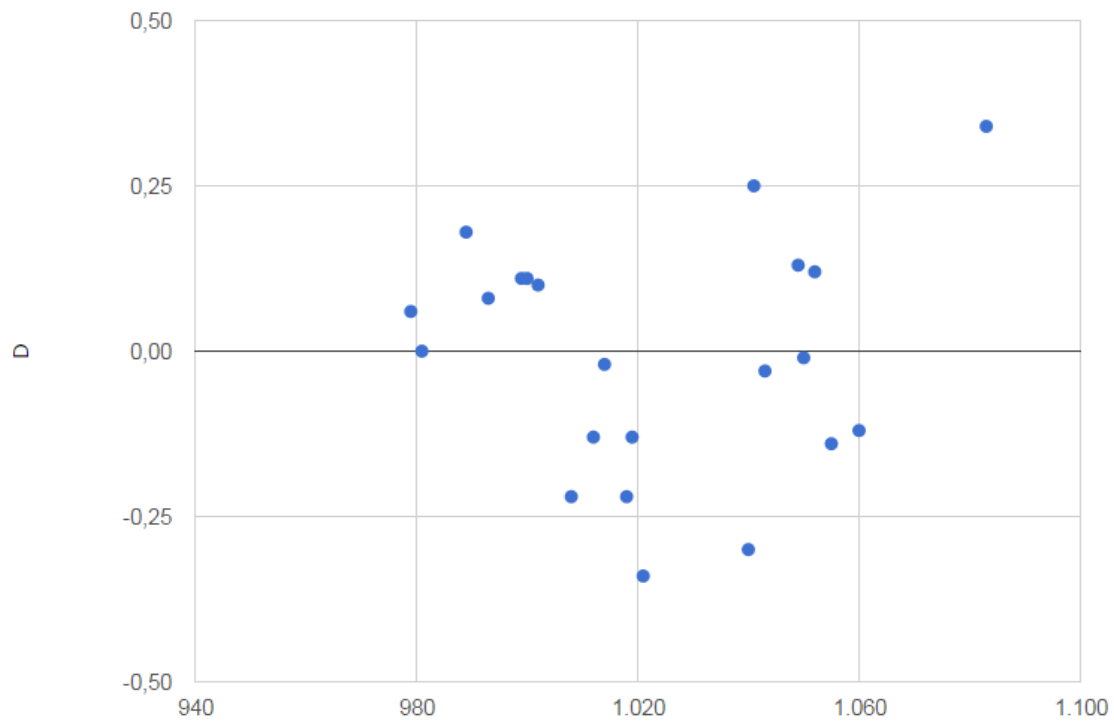


ANEXO 5. GRÁFICAS DE DISPERSIÓN. SESGO (X-XA).

5.a) Flúor



5.b) Nitritos



Laboratorios Participantes QA MA - OXXX