



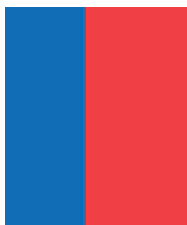
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE
CALIDAD PEEC
QUÍMICA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS



SUBPROGRAMA BIOTOXINAS MARINAS:
TOXINA AMNÉSICA



INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD
SP13-2013 V.0



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
SECCIÓN METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

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

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.
24.06.2013 v.0

Autorizado por:

**Jefe (S) Departamento Salud
Ambiental**

Q.F. Orialis Villarroel G.

metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755605

CONTENIDO

1. Lista de participantes	2
2. Responsables	3
3. Introducción	3
4. Material de ensayo	3
5. Cronograma	4
6. Análisis estadístico	4
7. Resultados informados por los participantes del PEEC	6
8. Análisis estadístico de los resultados informados	6
9. Evaluación de desempeño	6
10. Comentarios y sugerencias	7
11. Referencias	7
12. Anexos	8

1. LISTA DE PARTICIPANTES

Centro Regional de Análisis de Recursos y Medio Ambiente CERAM, Universidad Austral de Chile.	Puerto Montt	Chile
Certificaciones del Perú S.A.	Lima	Perú
Laboratorio Acuícolas S.A.	Nuevo Chimbote	Perú
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar, SEREMI de Salud Región Valparaíso.	Viña del Mar	Chile
Laboratorio Ambiental Llanquihue, SEREMI de Salud Región de Los Lagos.	Puerto Montt	Chile
Laboratorio de Salud Pública Ambiental y Laboral Punta Arenas, SEREMI de Salud Magallanes.	Punta Arenas	Chile
Laboratorio de Salud Pública Ambiental SEREMİ de Salud Coquimbo.	Coquimbo	Chile
Laboratorio de Toxinas Marinas - Sede Castro, Facultad de Medicina, Universidad de Chile.	Castro	Chile
Laboratorio de Toxinas Marinas -Sede Santiago, Facultad de Medicina, Universidad de Chile.	Santiago	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Aysén.	Puerto Aysén	Chile

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)

Colaboradores:

- Soraya Sandoval (revisión de informe)
- Diego Ruiz (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 (SP13) "Determinación de Toxina Amnésica", desarrollado por el PEEC Química Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP), herramienta para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en productos pesqueros, específicamente en el área de biotoxinas marinas.

4. MATERIAL DE ENSAYO - ENVÍO

El ítem de ensayo enviado correspondió a un extracto de marisco, Material de Referencia Certificado (MRC) adquirido. El valor del analito de acuerdo a lo señalado en el certificado es:

Ácido domoico $41 \pm 2 \mu\text{g} / \text{g}$, $(\pm U_{k=2})$
--

A partir del MRC se preparó el ítem de ensayo correspondiente a un extracto realizado de acuerdo a las instrucciones del proveedor. Esta actividad fue ejecutada por el área de Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos (SMAA). El lote de extracto producido fue analizado en cuanto a su homogeneidad por el Laboratorio de Toxinas Marinas del ISP, con el método CEN/TC 275 *European Standard*.

Para el test de homogeneidad se analizaron 10 muestras independientes en replicado. Obteniéndose un resultado aceptable de $S^2_{am} (0,000) < C_{crítico} (0,0217)$. Para fines del ensayo de aptitud, el valor asignado se obtuvo del test de homogeneidad:

Valor asignado en extracto de marisco: Ácido domoico 8,40 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Cada participante recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de rutina correspondiente. De igual manera, se indicó que 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	16 de Abril 2013
Fecha límite de envío de resultados	14 de Mayo 2013
Fecha comprometida de publicación del Informe	30 de Mayo 2013
Fecha efectiva de publicación del Informe	31 de Mayo 2013

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:

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

Donde:

Z= Valor Z-score

X = Concentración reportada del analito en el material de ensayo

X_a = Valor asignado o de referencia

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

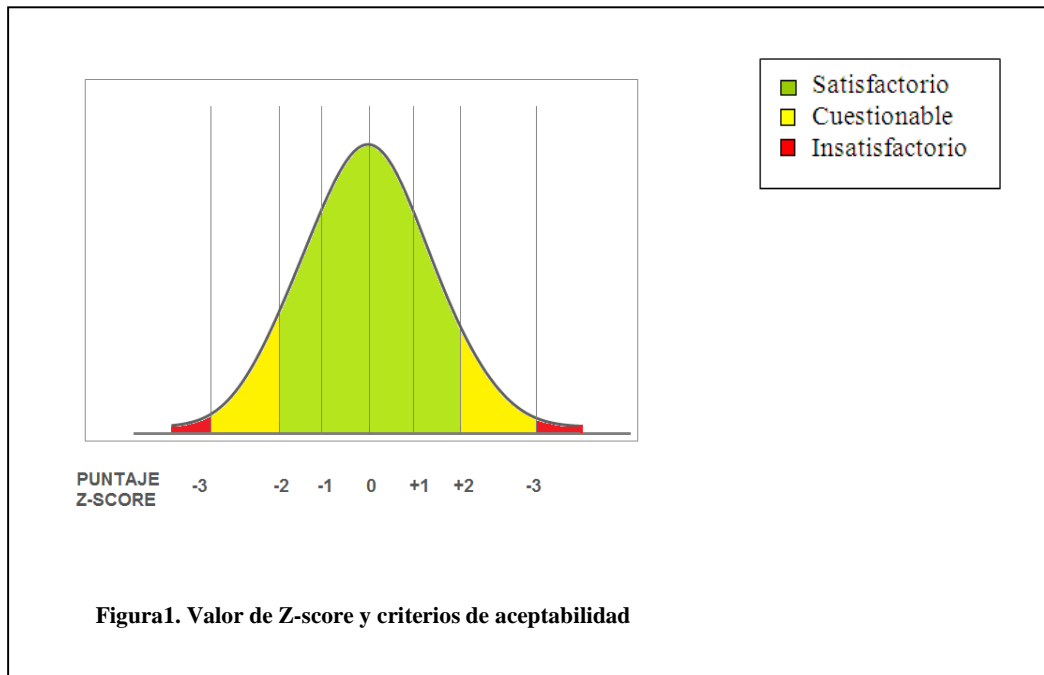
El valor asignado para la evaluación del analito, se obtuvo en base a los datos obtenidos del test de homogeneidad. Por lo tanto, la desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

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

Donde:

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:



[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 10 laboratorios adscritos: un solo laboratorio no envió resultados, lo que se expresa en un 90 % de respuesta general. Evaluados los datos se establecen dos 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 ácido domoico (toxina amnésica) es a través de Cromatografía Líquida HPLC-UV.

Se indican como métodos de referencia: Procedimiento del ISP PRT-711.04-079, CEN/TC 275 *European Standard*, AOAC 991.26 e IOC. Manuals and Guides N° 33, UNESCO 1995. (Ver gráfico n°3)

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 extracto de marisco

Parámetros	Resultados
n	9
Valor asignado, µg/mL	8,40
σ_{pt}	0,976
N° anómalos	2

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 2 (en anexos) se señalan los resultados de 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 gráfico N°1). Se presentan gráficas circulares para expresar porcentualmente los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

El 78% de los laboratorios que enviaron resultados presentó un desempeño satisfactorio Z-score ≤ 2 . El 22 % restante obtuvo resultados insatisfactorios. En los anexos se indican y grafican los métodos de referencia asociados a cada evaluación. Así como las gráficas de desempeño.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) Sólo 1 laboratorio de los 10 adscritos no envió sus resultados.
- b) Se obtuvo un 78% de resultados satisfactorios.
- c) Los laboratorios QAMA0718 y QAMA0772 obtuvieron una evaluación no satisfactoria, por lo que es importante que se evalúe las causas de desviaciones en el resultado, desde el punto de vista analítico y de cálculos, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.
- d) Se considerará en futuras rondas el envío de una cantidad superior de muestra.

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*.

12. ANEXOS

Tabla N° 2. Resultados reportados por los laboratorios para muestra de extracto de marisco.

Código del Laboratorio	Nº Muestra	Resultados reportados por participante $\mu\text{g}/\text{mL}$	Z-score	E
QAMA0690	1	8,91	0,52	S
QAMA0707	3	*	No evaluado	
QAMA0714	5	9,14	0,76	S
QAMA0718	7	0,99	-7,60	I
QAMA0724	9	9,0	0,61	S
QAMA0736	11	8,93	0,54	S
QAMA0754	13	9,18	0,80	S
QAMA0772	15	1,57	-7,00	I
QAMA0775	17	8,27	-0,13	S
QAMA0776	19	7,62	-0,80	S

*: No envía resultados.

Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N° 3. Evaluación de desempeño según método de referencia informado

Método de Referencia	ISP PRT-711.04-079	CEN/TC 275 <i>European Standard</i>	AOAC 991.26	IOC. Manuals and Guides No. 33. UNESCO 1995	AFNOR NF EN ISO 6888-1:1999
Evaluación					
Satisfactorio	3	1	1	2	
Cuestionable					
Insatisfactorio		1			1

Gráfico N° 1: Gráfico de distribución Z-score.

Determinación de veneno amnésico (ácido domoico en extracto de molusco)
Distribución de Z-score.
Valor Asignado: 8,40 Unidades: µg/mL.

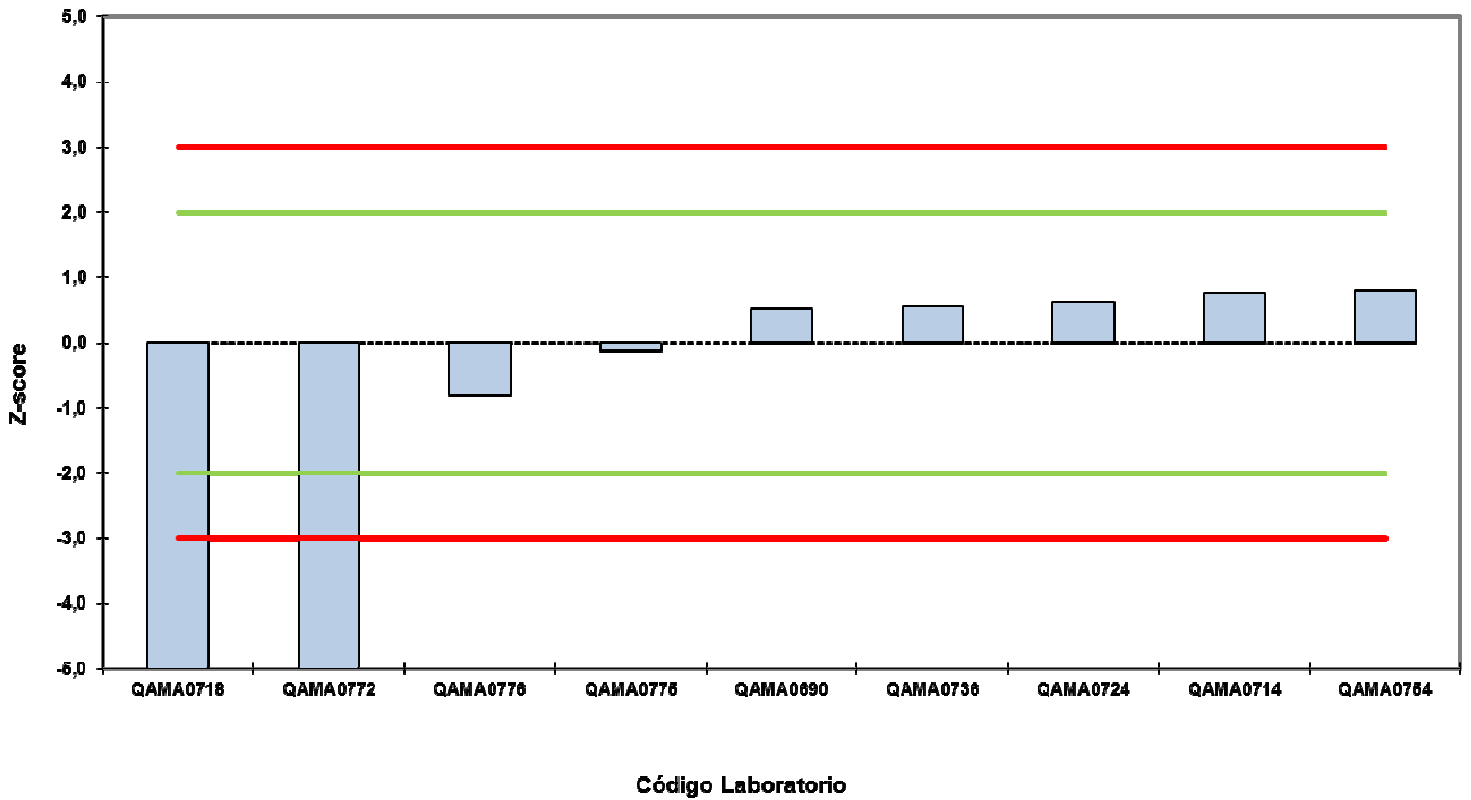


Gráfico N° 2: Gráfico de evaluación de desempeño- Muestra extracto de marisco.

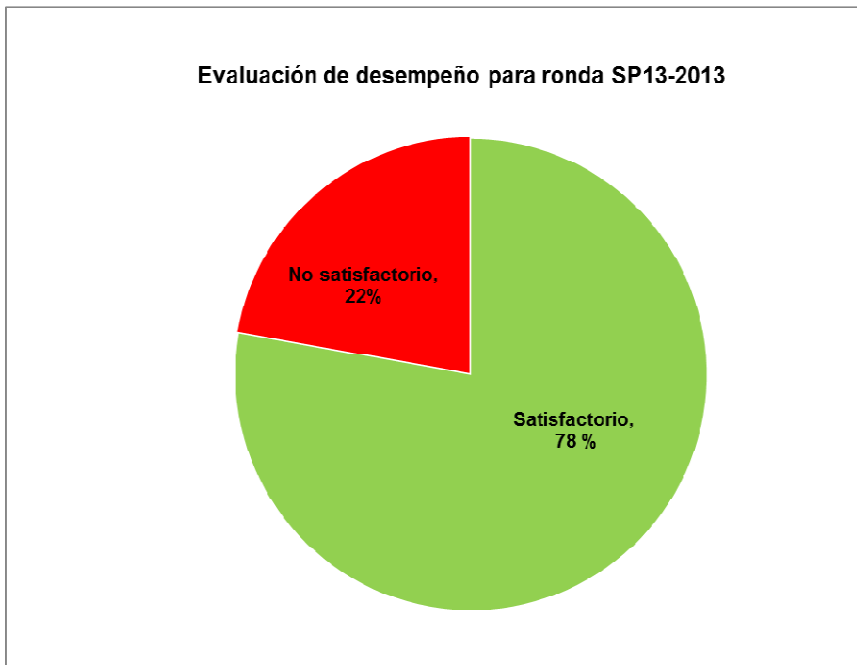
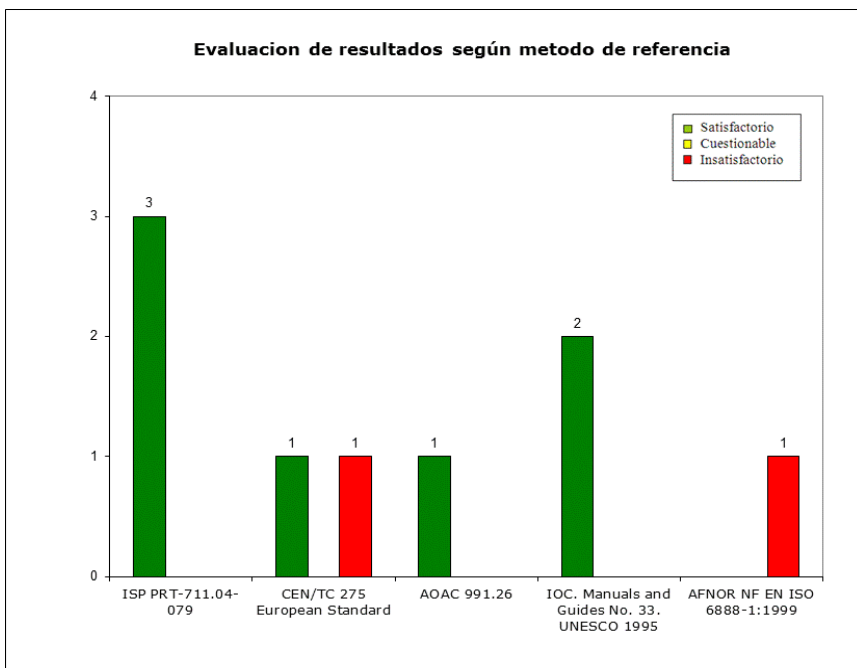


Gráfico N° 3: Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia.





PEEC

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD
