

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:  
NITRITOS Y FLÚOR

INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD  
PEEC- SP8-2011

**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

**Coordinador PEEC:**

Leonor Esquivel M.  
V.0. 15.11.2011

**Autorizado por:**

Rubén Verdugo C.

Telefono : (56) (2) 5755605  
[metrologia@ispch.cl](mailto:metrologia@ispch.cl)

## 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
Biotecmar Servicios. Universidad Católica de la Santísima Concepción	Talcahuano	Chile
Cesmec S.A. Centro de Estudios Medición y Certificación de Calidad	Santiago	Chile
Cesmec S.A. Centro de Estudios y Certificación de Calidad	Talcahuano	Chile
Cesmec S.A. Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad S.A.	Iquique	Chile
GCL. Gestión de Calidad y Laboratorio S.A.	Santiago	Chile
GCL. Gestión de Calidad y Laboratorios S.A.	Concepción	Chile
Laboratorio Ambiental de Arica. SEREMI de Salud de Arica y Parinacota	Arica	Chile
Laboratorio Ambiental de San Felipe SEREMI de Salud Región de Valparaíso	Valparaíso	Chile
Laboratorio Ambiental de SGS Chile Ltda. Control de Calidad	Santiago	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 Ambiental O'Higgins SEREMI de Salud O'Higgins	Rancagua	Chile
Laboratorio Ambiental. Secretaría Regional Ministerial de Salud Región de la Araucanía	Temuco	Chile
Laboratorio de Alimentos Instituto Medicina Preventiva UACH. Universidad Austral de Chile	Valdivia	Chile
Laboratorio de Alimentos y Agua Universidad de la Frontera	Temuco	Chile
Laboratorio de Marea Roja Castro SEREMI de Salud Región de Los Lagos	Castro	Chile
Laboratorio de Nutrición Animal y Medio Ambiente Centro Regional de Investigación Remehue - INIA	Osorno	Chile
Laboratorio de Referencia Ambiental. Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago	Chile
Laboratorio de Salud Pública SEREMI de Salud Atacama. Subsecretaría de Salud Pública	Copiapó	Chile
Laboratorio de Salud Pública SEREMI de Salud Magallanes. Punta Arenas	Punta Arenas	Chile
Ministerio de Salud		
Laboratorio del Ambiente Llanquihue SEREMI de Región de Los Lagos	Puerto Montt	Chile
Laboratorio del Ambiente Osorno SEREMI de Salud Región de Los Lagos	Osorno	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Región de los Ríos. Subsecretaría de Salud Pública	Valdivia	Chile
Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Región de Tarapacá	Iquique	Chile

Laboratorio Labs And Testing Chile S.A. Control de Calidad	Santiago	Chile
Laboratorio Lecycalii. Universidad del Biobío	Chillán	Chile
Laboratorio Químico Aleph Ltda.	Santiago	Chile
Laboratorio Sanitario Ambiental - SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago	Chile
Laboratorio Satélite de la SEREMI de Salud Magallanes, Puerto Natales Ministerio de Salud	Puerto Natales	Chile
Laboratorio SEREMI de Salud Aysén	Puerto Aysén	Chile
Labser Ltda. Laboratorio de Análisis y Servicios Avanzados Ltda.	Rancagua	Chile

## 2. Responsables

---

El personal que colaboró en el desarrollo de esta ronda fue:

- Leonor Esquivel (Coordinador ronda ensayo de aptitud)
- T. Rosario Montecinos (Colaboradora)

## 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, 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 del 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.

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 consistió en dos muestras de aproximadamente 60 mL: Una muestra para determinación de Flúor y una muestra para determinación de Nitrito en una matriz de agua, ambas debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos transparente, cerrado herméticamente, y dispuesto dentro de una bolsa con sello de garantía ISP, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

La muestra de Nitrito correspondió a un material de referencia adquirido por el Instituto a RTC Corporation.

La muestra de flúor fue elaborada por el Área de Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos del Instituto. La cual fue evaluada por el método de electrodo ion selectivo.

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.

Se recomendó a los participantes el uso de los métodos rutinarios del laboratorio para analizar la muestra de ensayo, así como incluir, dentro de lo posible, la muestra, dentro de una partida analítica. Además, se solicitó a los participantes que informaran el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

El valor asignado al material de ensayo de acuerdo al certificado entregado por el proveedor es:

<b>Analito</b>	<b>Valor</b>	<b>U</b>
Nitrito, mg/L NO <sub>2</sub>	6,29	+/- 0,0999
Nitrito, mg/L N	1,91	+/- 0,0697

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

<b>Analito</b>	<b>Valor</b>	<b>SD</b>
Flúor, mg/L F*	1,87	0,27

\* Trazabilidad NIST SRM 3183

## 5. Cronograma

---

Envío de material de ensayo	03/Septiembre/ 2011
Fecha límite de envío de resultados	01/Octubre/ 2011
Envío informe de ensayo de aptitud (*)	05/Noviembre/ 2011

(\*) Fecha de envío informe preliminar

## 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<sub>a</sub>**= Valor asignado o de referencia  
**σ<sub>p</sub>** = 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<sup>-2</sup>, mg/kg=10<sup>-4</sup>).

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

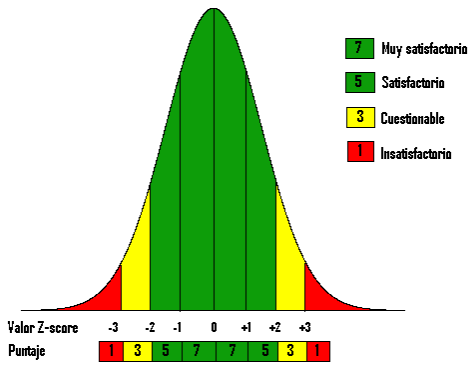


Figura 1

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 -2,00 y +2,00 el resultado del laboratorio es satisfactorio.
- 2 < [ Z ] < 3:** es decir, entre -2,01 y < -3,00 y; entre +2,01 y < +3,00 el resultado del laboratorio es cuestionable.
- [ Z ] ≥ 3:** valores mayores o iguales a 3,00, el resultado del laboratorio es 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 interlaboratorio. Sólo 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**

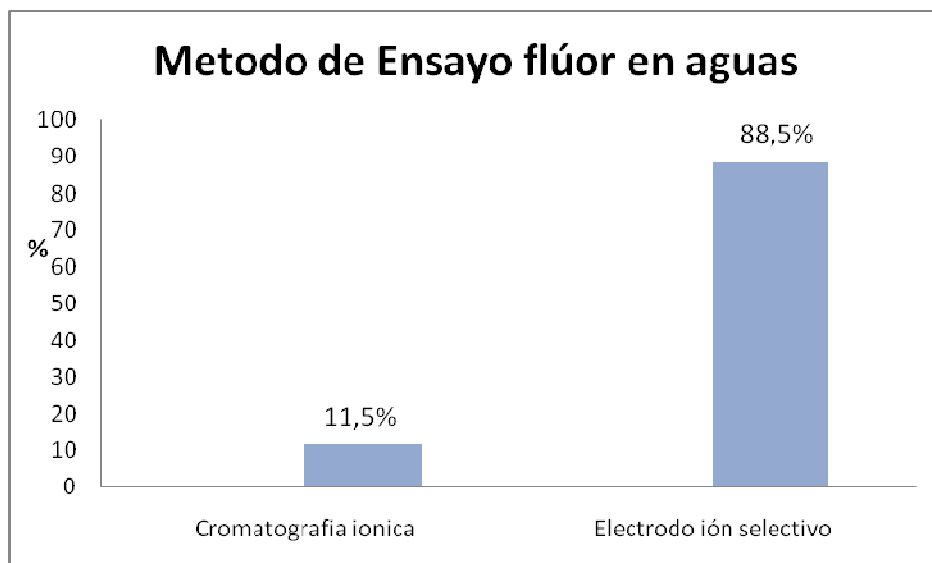
Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 2, que se encuentran en los anexos.

De 32 laboratorios adscritos, sólo uno de ellos no envió resultados, lo que se expresa en un 97% de respuesta 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. Para nitritos los laboratorios reportan principalmente el uso de espectrofotometría molecular UV-Visible. No obstante, los participantes códigos QAA0462, QAA0436 y QAA0468 reportan el uso de cromatografía iónica en flúor y nitritos. El grafico de a continuación, muestra la distribución de los métodos de ensayos para flúor en aguas reportados por los participantes.





## 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 (mg/L)	Nitritos (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
n	26	21
Valor asignado	1,87	6,29
$\sigma_p$	0,27	0,76
N° anómalos	0	3

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 3 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.

## 9. 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° 3.

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° 3.

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.

## **10. Comentarios y Sugerencias**

---

- a) Sólo un laboratorio de los 32 laboratorios adscritos no envió sus resultados.
- b) Respecto a los métodos de análisis se indica principalmente el uso del método electrodo ión selectivo para fluoruro y de espectrofotometría UV-Vis para determinación de Nitritos. Adicionalmente se reporta el uso de Cromatografía Iónica para ambos analitos.
- c) En relación a los resultados parciales, los resultados informados para flúor presentan un mayor porcentaje de resultados reportados satisfactorios (100%) respecto a los de nitritos (79%).
- d) Algunos resultados insatisfactorios son consecuencia de no haber completado correctamente la planilla de resultados, por ejemplo: informar resultados, donde se indica número de muestra o bien, errores en los cálculos. Asimismo, se detectan planillas de resultados con código de Laboratorio erróneo.
- e) Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-score dentro del rango de cuestionables o cercano a sobrepasar el límite de resultado satisfactorio, 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) La versión oficial del presente informe se publicará en la página Web: [www.ispch.cl](http://www.ispch.cl)

## 11. 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 ( $\sigma$ ,  $S$ ):** 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

## 12. 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.

### 13. Anexos

Tabla N° 2. Resultados promedios reportados por los laboratorios

Código Laboratorio	Flúor mg /L-F	Nitrito mg/L-N	Nitrito mg/L-NO <sub>2</sub>
QAA 0390	***	***	4,940
QAA0392	1,730	***	***
QAA0394	1,920	1,780	5,850
QAA0395	2,100	1,826	6,000
QAA0402	***	1,810	5,940
QAA0403	***	1,75	5,74
QAA0404	2,04	1,75	5,75
QAA0405	1,970	5,750	1,770
QAA0410	1,940	***	***
QAA0411	1,79	0,85	2,79
QAA0413	1,900	***	***
QAA0415	1,980	***	***
QAA0416	1,99	1,90	6,28
QAA0417	1,93	1,71	5,63
QAA0418	1,800	1,650	5,420
QAA0421	1,900	1,756	5,770
QAA0422	***	1,89	6,32
QAA0423	2,10	1,75	5,73
QAA0425	1,90	***	***
QAA0435	2,00	2,00	6,56
QAA0436	2,00	1,920	6,300
QAA0440	1,800	6,450	1,940
QAA0441	2,000	1,590	5,260
QAA0442	***	1,86	6,12
QAA0443	1,990	***	***
QAA0444	1,880	1,790	5,990
QAA0445	2,20	***	***
QAA0452	2,07	1,33	4,36
QAA0461	*	*	*
QAA0462	1,83	1,79	5,87
QAA0467	1,850	1,760	5,820
QAA0468	1,86	1,30	4,27

\*: No se recepción planilla de resultados.

\*\* : No reporto resultados.

\*\*\*: No participó en este análisis en particular.

**Tabla N° 3: Valores Z-score**

Código Laboratorio	z-score Flúor	Puntaje	Evaluación Flúor	Z-score Nitrito	Puntaje	Evaluación Nitrito	Promedio Puntaje	Evaluación global
QAA 0390	**		**	-1,77	5	Satisfactoria	5	Satisfactoria
QAA0392	-0,52	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0394	0,18	7	Satisfactoria	-0,58	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0395	0,84	7	Satisfactoria	-0,38	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0402	**		**	-0,46	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0403	**		**	-0,72	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0404	0,62	7	Satisfactoria	-0,71	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0405	0,36	7	Satisfactoria	-5,92	1	Insatisfactoria	4	Cuestionable
QAA0410	0,25	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0411	-0,30	7	Satisfactoria	-4,59	1	Insatisfactoria	4	Cuestionable
QAA0413	0,10	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0415	0,40	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0416	0,43	7	Satisfactoria	-0,01	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0417	0,21	7	Satisfactoria	-0,86	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0418	-0,26	7	Satisfactoria	-1,14	5	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0421	0,10	7	Satisfactoria	-0,68	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0422	**		**	0,04	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0423	0,84	7	Satisfactoria	-0,73	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0425	0,10	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0435	0,47	7	Satisfactoria	0,35	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0436	0,47	7	Satisfactoria	0,01	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0440	-0,26	7	Satisfactoria	-5,70	1	Insatisfactoria	4	Cuestionable
QAA0441	0,47	7	Satisfactoria	-1,3	5	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0442	**		**	-0,22	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0443	0,43	7	Satisfactoria	**		**	7	Altamente satisfactoria
QAA0444	0,03	7	Satisfactoria	-0,4	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0445	1,20	5	Satisfactoria	**		**	5	Satisfactoria
QAA0452	0,73	7	Satisfactoria	-2,5	3	Cuestionable	5	Satisfactoria
QAA0461	*		*	*		*	*	*
QAA0462	-0,15	7	Satisfactoria	-0,6	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0467	-0,08	7	Satisfactoria	-0,6	7	Satisfactoria	7	Altamente satisfactoria
QAA0468	-0,04	7	Satisfactoria	-2,6	3	Cuestionable	5	Satisfactoria

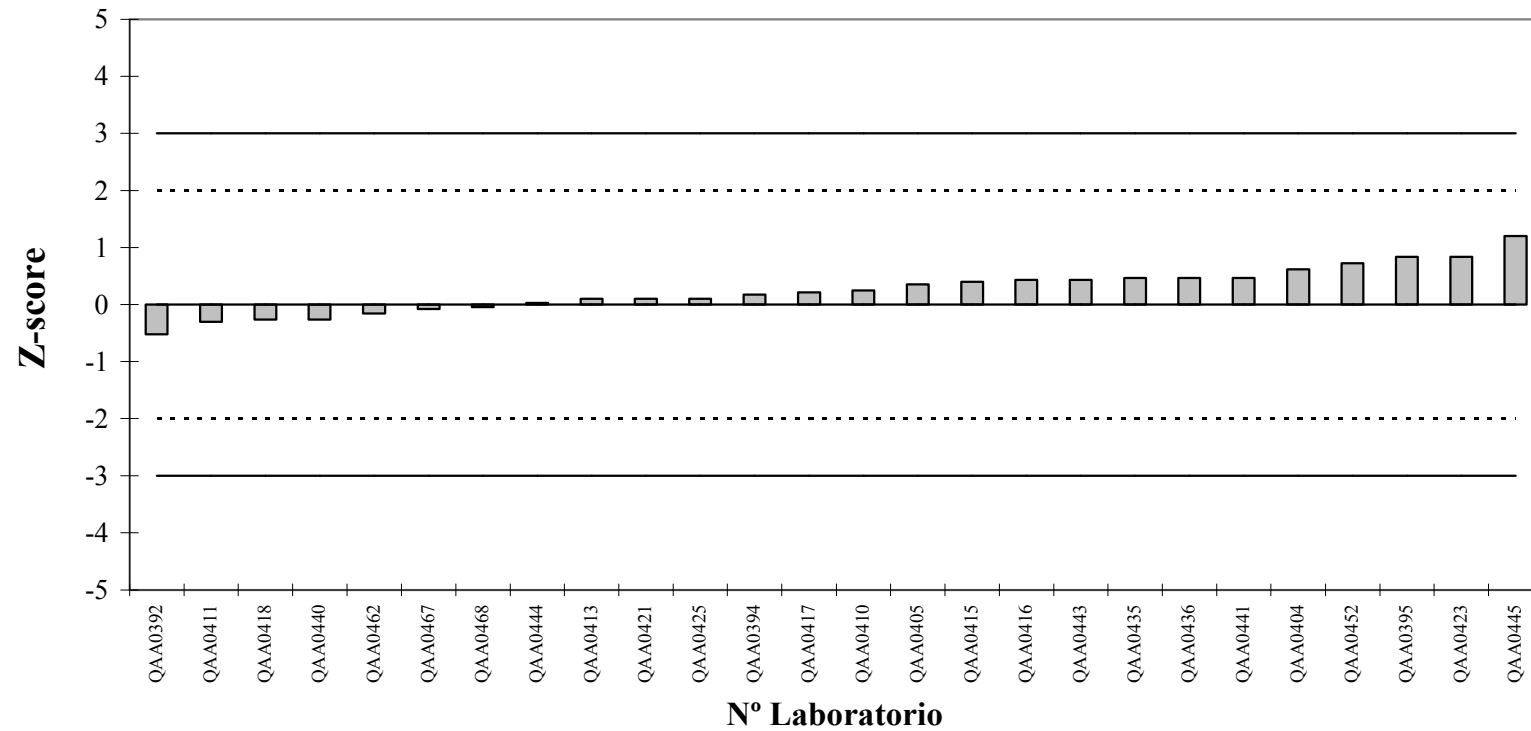
\*: No se recepción planilla de resultados.

\*\* : No reporto resultados.

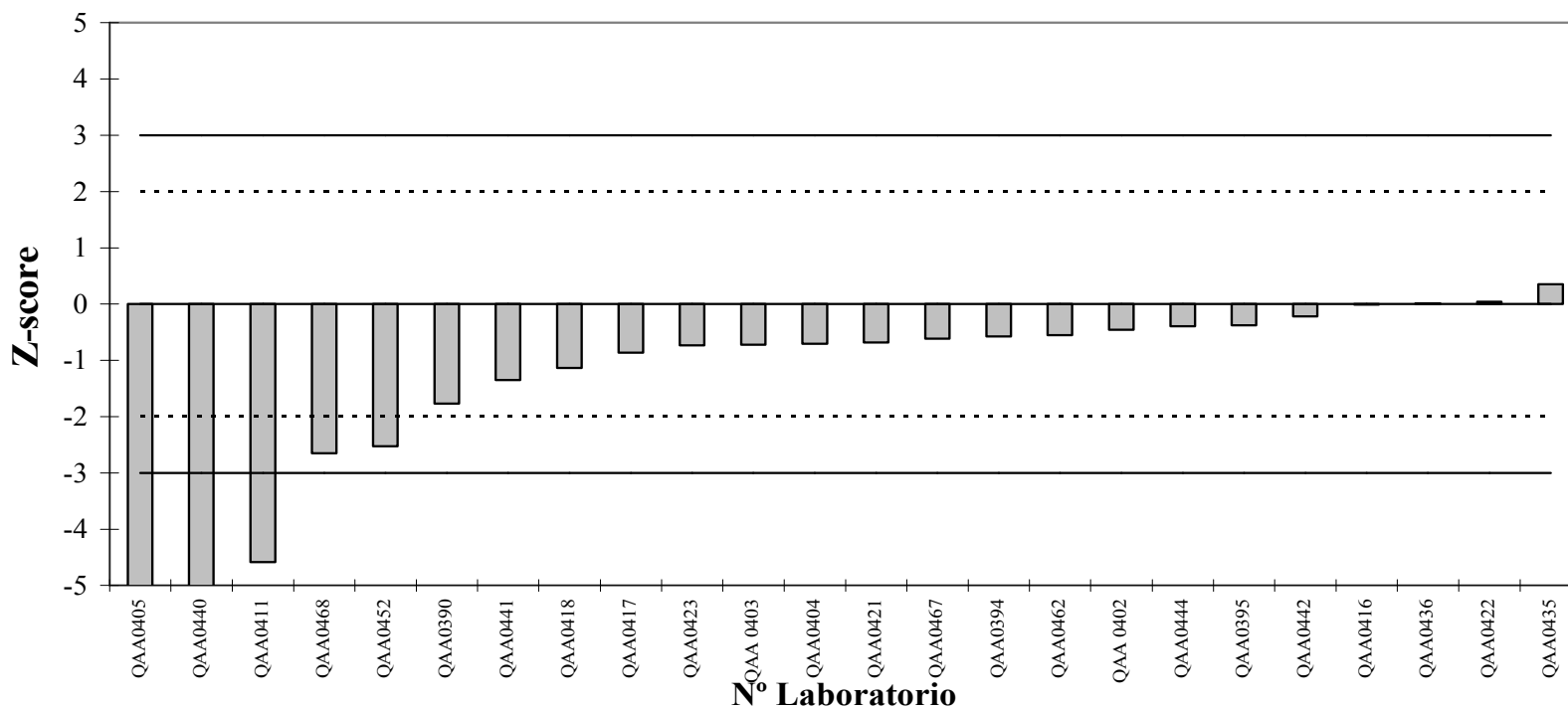
\*\*\*: No participo en este análisis en particular.

Gráficos N° 1: Gráfico de distribución Z-score para Flúor.

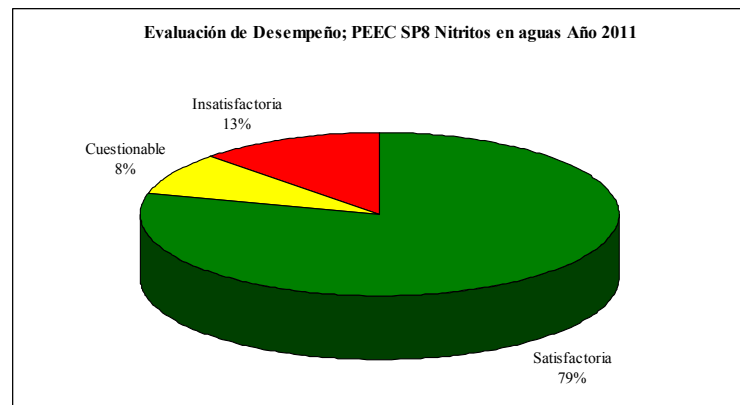
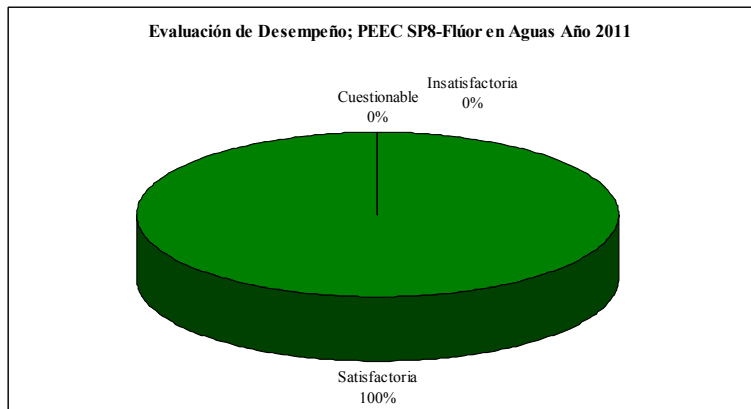
**Flúor en matriz de Agua, Ronda PEEC, SP8, 2011.**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 1,87 Unidades: mg/L .**



**Nitritos en matriz de Agua, Ronda PEEC, SP8, 2011**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 6,29 Unidades: mg/L- NO<sub>2</sub>.**



Gráficos N° 3: Gráficos de Evaluación de Desempeño para Flúor y Nitrito.







**PEEC**

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

