

SUBPROGRAMA ANIONES EN AGUAS:  
NITRITOS Y FLÚOR

INFORME DE ENSAYO DE APTITUD  
PEEC- SP8-2009

**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

**Redactor Técnico:**

Q.F. Soraya Sandoval R.

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

Teléfono: (56) (2) 3507526

Fax: (56) (2) 3507589

## 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.....	8
EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO.....	8
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.....	8
GLOSARIO.....	9
REFERENCIAS.....	9
ANEXOS.....	10

## 1. Lista de Participantes

---

Aquagestión S.A. Puerto Montt	Laboratorio del Ambiente Puerto Montt SEREMI Salud Región de los Lagos Puerto Montt
Biotecmar Servicios- Universidad Católica de la Stma. Concepción Talcahuano	Laboratorio del Ambiente Puerto Natales SEREMI de Salud Magallanes y Antártica Chilena Puerto Natales
CESMEC S.A. - Sede Santiago-División Alimentos Santiago	Laboratorio del Ambiente Punta Arenas SEREMI Salud Magallanes y Antártica Chilena Punta Arenas
División Química y Alimentos- Laboratorio Químico-CESMEC S.A.- Sede Iquique Iquique	Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud Aysén y Gral. C.I. del Campo Puerto Aysén
GCL- Fundación Chile-Sede Concepción Concepción	Laboratorio del Ambiente SEREMI de Salud L. B. O'Higgins Rancagua
GCL- Fundación Chile-Sede Santiago Santiago	Laboratorio del Ambiente- SEREMI de Salud Región Arica-Parinacota Arica
Laboratorio Ambiental- SEREMI Salud Araucanía Temuco	Labs & Testing Chile S.A. Santiago
Laboratorio Ambiental Aconcagua- SEREMI de Salud Valparaíso San Felipe	Laboratorio del Ambiente Valdivia- SEREMI Salud Los Ríos Valdivia
Laboratorio Ambiental Chillán- SEREMI de Salud BíoBío Chillán	Laboratorio Marea Roja Castro – SEREMI Salud Región de los Lagos Castro
Laboratorio Ambiental Concepción- SEREMI de Salud BíoBío Concepción	Laboratorio Salud Ambiental RM- SEREMI de Salud RM Santiago
Laboratorio Ambiental Valparaíso- SEREMI de Salud Valparaíso Valparaíso	Labser Ltda. Rancagua
Laboratorio Ambiental Viña del Mar- SEREMI de Salud Valparaíso Viña del Mar	S.G.S Ltda. -Sede Concepción Concepción
Laboratorio de Alimentos , Universidad Austral de Chile Valdivia	Laboratorio del Ambiente Iquique SEREMI de Salud Tarapacá Iquique
Laboratorio de Salud Ambiental y Ocupacional SEREMI de Salud Antofagasta Antofagasta	Laboratorio del Ambiente los Ángeles- SEREMI de Salud BíoBío Los Ángeles
Laboratorio del Ambiente – SEREMI Salud Maule Talca	Laboratorio del Ambiente Osorno- SEREMI Salud de los Lagos Osorno
Laboratorio del Ambiente Atacama- SEREMI Salud Atacama Copiapó	Swedish National Food Administration Uppsala, Suecia

## 2. Responsables

---

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

- Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos de Aptitud PEEC- Química Ambiental y de Alimentos)
- Ing. E. Amb. Marcelo Soto
- T. Rosario Montecinos
- T. Claudia Núñez

## 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 (ISP), 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 de el 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 se realiza este ensayo de aptitud piloto.

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.

En particular, la ronda de este año 2009, tuvo la participación de el organismo asesor técnico Swedish National Food Administration (NFA / LIVSMEDELSVERKET), enmarcado dentro del Proyecto CORFO Innova 06CN12IXM-43, como parte de la asesoría técnica que presta a la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos en el proceso de implementación de la Norma ISO/IEC 43-1 ( NCh 2425/1).

## 4. Material de Ensayo - Envío

---

El material de ensayo enviado al laboratorio fue una muestra de 120 mL de agua dividida en 3 de 40 mL cada uno (A,B,C) codificada en un envase plástico transparente cerrado herméticamente, dentro de una bolsa transparente con sello de garantía ISP, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

La muestra correspondió a un material de referencia certificado de NCR Canadá organismo acreditado bajo ISO 43 e ISO 34.

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el ensayo de aptitud, tipo interlaboratorios. 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, si es posible, la muestra, dentro de una partida analítica. Además, se solicitó a los participantes que informarán el tipo de método analítico utilizado para la realización de cada ensayo.

Los valores asignados a los materiales de ensayo de acuerdo al certificado entregado por los proveedores son:

Flúor	2,10	mg/L-F
Nitrito	2,04	mg/L-N

## 5. Cronograma

---

Envío de material de ensayo	14/Julio/2009
Fecha límite de envío de resultados	10/Agosto/2009
Envío informe de ensayo de aptitud	7/Septiembre/2009*

\* El cambio en la fecha de envío del informe, se debió a que ciertos laboratorios, informaron dentro del plazo establecido pero erróneamente el código de su laboratorio, por lo cual se entregó un plazo a estos para reenviar los resultados con el código correspondiente.

## 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

$\sigma_p$  = 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 ( $\% = 10^{-2}$ ,  $\text{mg/kg} = 10^{-6}$ ).

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

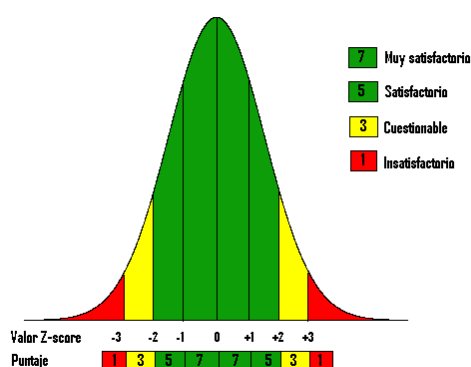


Figura 1

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 y +2, el resultado del laboratorio es satisfactorio.

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

**[ Z ] ≥ 3:** el resultado del laboratorio no satisfactorio, es decir, 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 interlaboratorios. Solo 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 macronutrientes por estos analizadas.

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 del PEEC**

---

### **7.1.- DATOS**

Los resultados enviados por los participantes se presentan en las tablas N° 2 y 3, que se encuentran en los anexos.

De los 32 laboratorios adscritos: 3 no enviaron los resultados dentro del plazo establecido, lo que se expresa en un 90,63 % de respuesta en 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, muy pocos laboratorios utilizan la cromatografía iónica . Para nitritos los laboratorios reportan principalmente el uso de espectrofotometría molecular UV-Visible.



## 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	Nitritos
n	25	22
Valor asignado	2,10 mg/L	2,04 mg/L
$\sigma_p$	0,30	0,27
N° anómalos	1	5

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 4 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.

Se realizaron gráficas circulares para expresar los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso del análisis proximal en alimentos.

## 8. Evaluación de desempeño

---

La calificación respecto de la evaluación global de macronutrientes en alimentos se puede observar para cada tipo de muestra en las Tablas N° 4.

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.

## 9. Comentarios y Sugerencias

---

- a) 3 laboratorios de los 32 laboratorios adscritos no envió sus resultados.
- b) En relación a los resultados parciales, los resultados informados para flúor presentan un mayor porcentaje de satisfactoriedad (96%) respecto a los de nitritos (77%).

- c) Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de cuestionables o cercano a sobrepasar el límite de satisfactoriedad, evaluar las posibles causas de desviación de resultados.
- d) 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.
- e) Un laboratorio informo sus resultados de nitritos sólo en mg/L-NO<sub>2</sub> y no fue evaluado.
- f) Los laboratorios que finalmente no informaron en forma correcta en la planilla de inscripción el código confidencial asignado no fueron considerados en la evaluación del informe.
- g) La versión oficial del presente informe se encuentra publicado en la página Web: [www.ispch.cl](http://www.ispch.cl)

## 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.

**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

## 11. Referencias

---

1. NCh 2445/1 y2 (1999). Ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorio. INN
2. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, A
3. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
4. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
5. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.

## 12. Anexos

Tabla N° 2. Resultados promedios reportados por los laboratorios

Código Laboratorio	N°	Flúor mg /L-F	Nitrato mg/L-N	Nitrato mg/L-NO <sub>2</sub>
QAA0016	14	2,02	*	*
QAA0022	6	***	1,87	6,16
QAA0025	13	1,77	2,03	6,70
QAA0028	12	2,99	3,47	11,44
QAA0052	16	2,00	1,99	**
QAA0058	5	***	1,82	5,97
QAA0067	19	1,97	1,89	6,19
QAA0070	20	2,00	1,77	5,82
QAA0085	18	2,18	1,89	6,35
QAA0094	17	2,17	**	**
QAA0115	1	2,01	10,08	33,13
QAA0118		2,16	1,94	6,39
QAA0121	3	2,09	**	**
QAA0124	4	2,09	1,24	4,08
QAA0130	3#	1,98	1,92	6,29
QAA0133	9	1,98	1,84	6,06
QAA0136	10	2,30	2,27	7,45
QAA0139	11	1,92	1,65	5,42
QAA0166	31	**	**	5,76
QAA0169		*	*	*
QAA0175	26	1,80	2,086	6,853
QAA0181	24	2,255	2,165	7,112
QAA0190	22	1,99	6,40	1,95
QAA0199		*	*	*
QAA0208	16	2,43	0,58	1,92
QAA0211	29	2,20	**	**
QAA0223	21	2,16	**	**
QAA0229	25	2,19	1,97	6,54
QAA0235	30	2,22	1,82	5,89
QAA0259	27	**	1,69	5,54
QAA0265	15	2,20	**	**
QAA0292		*	*	*

\*: No se recepción planilla de resultados.

\*\* : No reporto resultados.

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

**Tabla N° 3. Métodos reportados por los laboratorios**

Código Laboratorio	Flúor	Nitrato
QAA0016	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	*
QAA0022	*	Espectrofotometría de Grau y Mirna
QAA0025	Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 19th edition. Part 4500-C. Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría Molecular UV-Visible HACH. Diazotación.
QAA0028	Electrodo Ión Selectivo	Espectrofotometría Molecular UV-Visible HACH
QAA0052	-----	-----
QAA0058	-----	Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul 2007 SISS Espectrofotometría Molecular UV-Visible
QAA0067	Cromatografía Iónica	Cromatografía Iónica
QAA0070	Procedimiento para la determinación de flúor en aguas. ISP, MINSAL 2006. Electrodo Ión Selectivo.	Espectrofotometría de Grau y Mirna Manual métodos de análisis fisicoquímico de alimentos, aguas y suelos. ISP 1998.
QAA0085	Electrodo Ión Selectivo. Norma de uso de fluoruros en la prevención odontológica 2008. MINSAL.	Espectrofotometría de Grau y Mirna Manual métodos de análisis fisicoquímico de alimentos, aguas y suelos. ISP 1998.
QAA0094	Standard Methods for the Examination of water and wastewater. APHA.AWWA.WEF. 21th edition 2005. Part 4500-C. Electrodo Ión Selectivo.	-----
QAA0115	Cromatografía iónica.	Espectrofotometría Molecular UV-Visible.
QAA0118	Electrodo Ión Selectivo	Espectrofotometría de Grau y Mirna
QAA0121	Electrodo Ión Selectivo	-----
QAA0124	Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul 2007 SISS	Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul 2007 SISS
QAA0130	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0133	Electrodo Ión Selectivo	Espectrofotometría de Grau y Mirna
QAA0136	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Espectrofotometría Molecular UV-Visible. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0139	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0166	*	Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21° Edition, 2005. 4500-NO <sub>2</sub> -B.
QAA0169	*	*
QAA0175	Electrodo Ión Selectivo	Espectrofotometría de Grau y Mirna
QAA0181	Cromatografía iónica	Cromatografía iónica
QAA0190	Electrodo Ión Selectivo. ME-06-2007. Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul. 2007 SISS	Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0199	*	*
QAA0208	Electrodo Ión Selectivo.	Spectroquant 1.14776.
QAA0211	Manual Métodos de ensayos para agua potable, 2da Ed. Jul 2007 SISS. Electrodo Ión Selectivo.	-----
QAA0223	Electrodo Ión Selectivo	-----
QAA0229	*	*
QAA0235	Electrodo Ión Selectivo. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS.	Espectrofotometría Molecular UV-Visible. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS.
QAA0259	-----	Espectrofotometría Molecular UV-Visible. Manual Métodos de ensayos para agua potable, SISS. ME-17 2007.
QAA0265	Electrodo Ión Selectivo	*
QAA0292	*	*

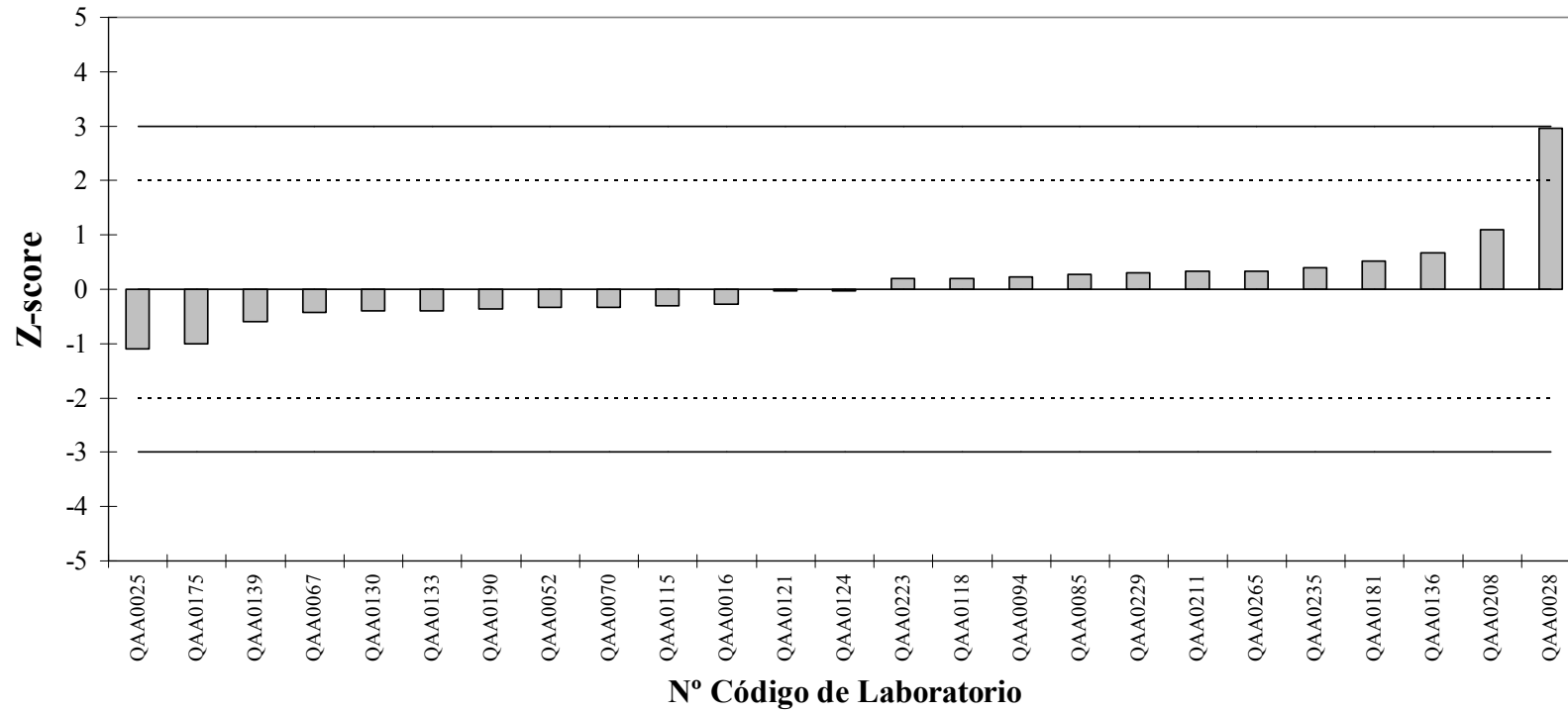
\* : No informaron resultados

Tabla N° 4: Valores Z-score

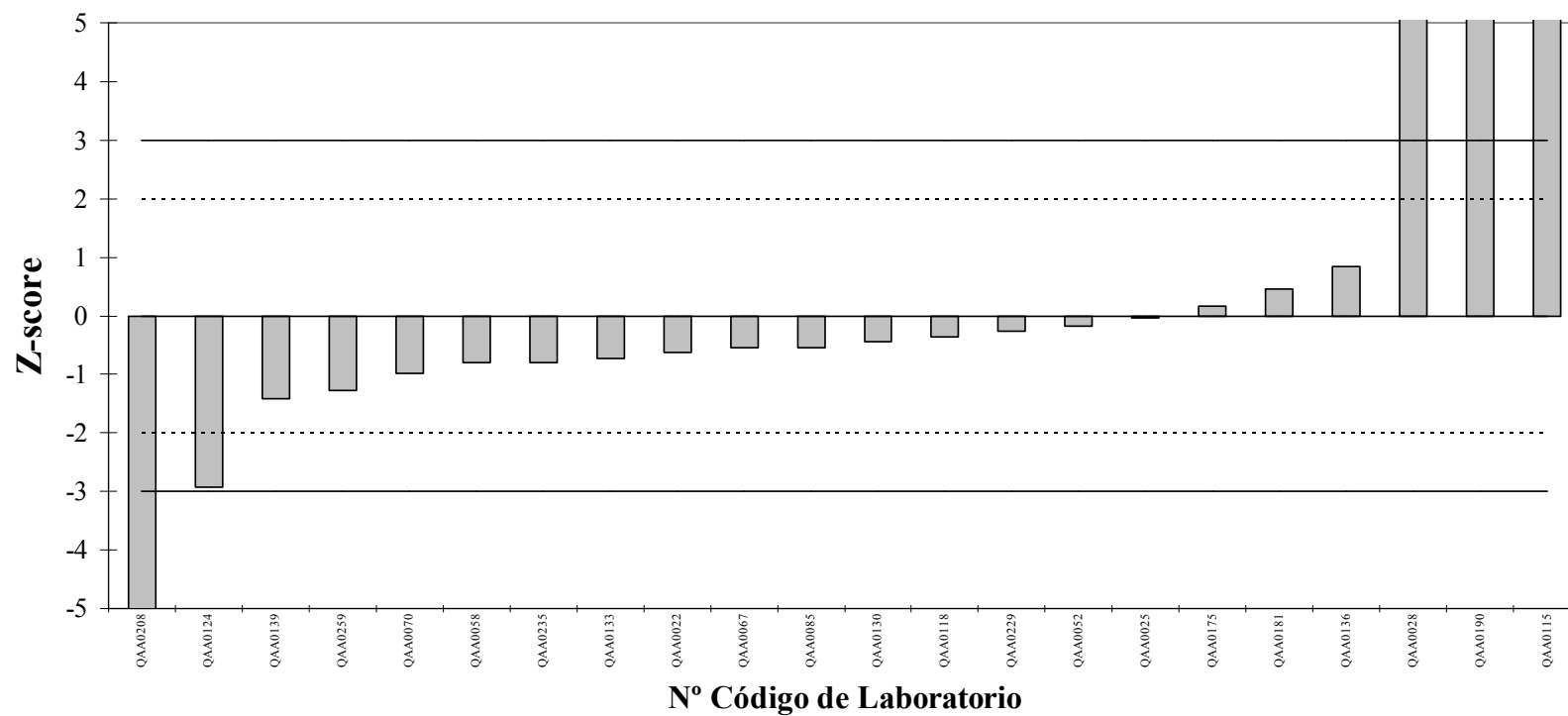
Código Laboratorio	z-score Flúor	Puntaje Flúor	Z-score Nitrito	Puntaje Nitrito	Promedio Puntaje	Evaluación
QAA0016	-0,27	7			7	Altamente satisfactoria
QAA0022			-0,62	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0025	-1,1	5	-0,04	7	6	Satisfactoria
QAA0028	2,96	3	5,22	1	2	Insatisfactoria
QAA0052	-0,33	7	-0,18	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0058			-0,80	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0067	-0,43	7	-0,55	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0070	-0,33	7	-0,99	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0085	0,27	7	-0,55	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0094	0,23	7			7	Altamente satisfactoria
QAA0115	-0,30	7	29,60	1	4	Cuestionable
QAA0121	-0,03	7			7	Altamente satisfactoria
QAA0124	-0,03	7	-2,95	3	5	Satisfactoria
QAA0130	-0,40	7	-0,44	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0133	-0,40	7	-0,73	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0136	0,67	7	0,84	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0139	-0,60	7	-1,42	5	6	Satisfactoria
QAA0175	-1,00	7	0,17	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0181	0,52	7	0,46	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0190	-0,37	7	15,92	1	4	Cuestionable
QAA0208	1,10	5	-5,33	1	3	Cuestionable
QAA0211	0,33	7			7	Altamente satisfactoria
QAA0223	0,20	7			7	Altamente satisfactoria
QAA0229	0,30	7	-0,26	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0235	0,40	7	-0,80	7	7	Altamente satisfactoria
QAA0259			-1,28	5	5	Satisfactoria
QAA0265	0,33	7			7	Altamente satisfactoria

Gráficos N° 1: Gráficos de distribución Z-score

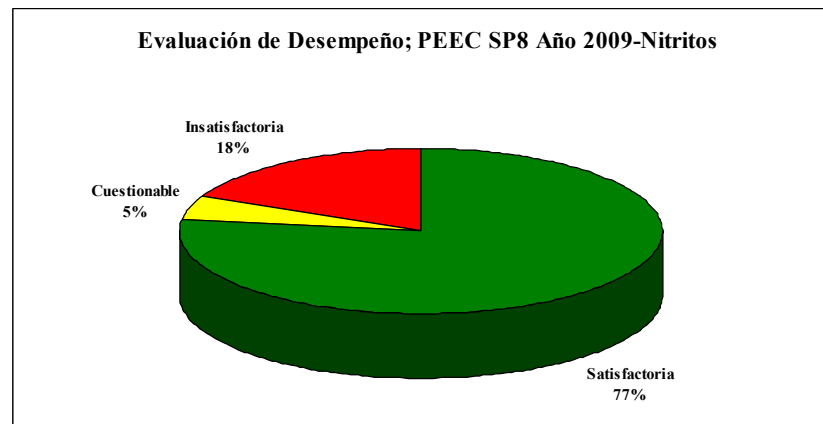
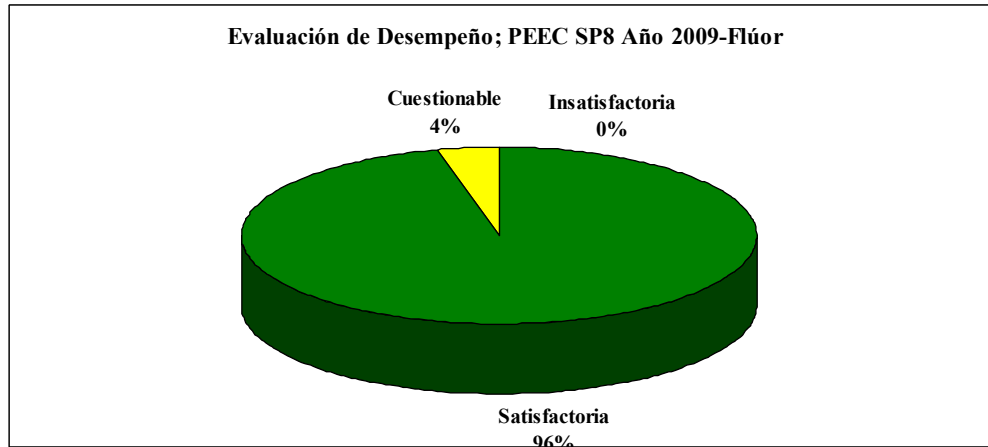
**Flúor en Aguas, Ronda PEEC, SP8-2009.**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 2,10 Unidades: mg/L**



**Nitritos, Ronda PEEC, SP8-2009.**  
**Distribución de Z-score.**  
**Valor Asignado: 2,04 Unidades: mg/L-N.**



Gráficos N° 2: Gráficos de Evaluación de Desempeño







**PEEC**

PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

---