

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

SUBPROGRAMA METALES PESADOS EN AGUAS: DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE METALES EN AGUA

INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD PEEC | SP3-2016 V.0



P E E C
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD



SUBPROGRAMA METALES PESADOS EN AGUAS:
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE METALES EN AGUA

Coordinador PEEC:

QF. María Gutiérrez Vargas
30.06.2016 V.0

Autorizado por:

Jefe (S) Departamento Salud Ambiental
Iván Triviño Angulo

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 METALES PESADOS EN AGUAS: DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE METALES EN AGUA

CONTENIDO

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

1. LISTA DE PARTICIPANTES

ALS LIFE SCIENCES CHILE S.A.	COLINA
BIOTECMAR SERVICIOS UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN	TALCAHUANO
CESMEC S.A SEDE IQUIQUE	ALTO HOSPICIO
CESMEC S.A SEDE SANTIAGO	COLINA
CESMEC S.A. SEDE CONCEPCION	CONCEPCION
GCL, GESTIÓN DE CALIDAD Y LABORATORIO	VITACURA
LABORATORIO AMBIENTAL / SEREMI DE SALUD ARAUCANÍA	TEMUCO
LABORATORIO AMBIENTAL DE VIÑA DEL MAR DE LA SEREMI DE SALUD REGIÓN VALPARAÍSO	VIÑA DEL MAR
LABORATORIO AMBIENTAL DEL MAULE / SEREMI DE SALUD MAULE	TALCA
LABORATORIO AMBIENTAL ÑUBLE DELEGACIÓN PROVINCIAL ÑUBLE SEREMI DE SALUD DEL BÍO BÍO	CHILLAN
LABORATORIO AMBIENTAL REGIÓN ARICA Y PARINACOTA	ARICA
LABORATORIO ASISTEC, ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS, PUCV	VALPARAISO
LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI SALUD REGIÓN DE LOS RIOS	VALDIVIA
LABORATORIO LECYCA UNIVERSIDAD DEL BÍO BÍO	CHILLAN
LABORATORIO SALUD AMBIENTAL ANTOFAGASTA	ANTOFAGASTA
LABORATORIO SANITARIO AMBIENTAL SEREMI SALUD RM	SANTIAGO
SECCIÓN QUIMICA AMBIENTAL INSTITUTO DE SALUD PUBLICA DE CHILE	SANTIAGO

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- QF. María Gutiérrez (Coordinador Ensayos de aptitud)

Colaboradores:

- Tecn. Gabriel Zambrano (Preparación de cajas y etiquetado, preparación y embalaje de ítems de ensayo).
- IA. Karina González (Revisión de Informe)
- TM. Fabiola Rojas (Revisión de informe)

3. INTRODUCCIÓN

Este informe corresponde a la Ronda de Ensayos Aptitud del Subprograma SP3-2016, que comprendió la “Determinación de metales pesados en aguas”, en el marco de la Reglamentación y normativa del agua potable, cuyo objetivo es que los laboratorios evalúen el desempeño en el análisis de agua de consumo humano, en cuanto a los elementos esenciales y no esenciales que en este tipo de muestras deben ser controladas y/o fiscalizadas.

Este ensayo de aptitud estuvo dirigido a la determinación cuantitativa de metales pesados (Cromo, Cadmio, Plomo y Arsénico) en aguas, herramienta que permite evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas en el rubro de control alimentario y de ambientes.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El material de ensayo enviado consistió en una muestra de aproximadamente 100 mL de agua, para determinación de Arsénico, Cadmio, Cromo y Plomo. Las muestras se encuentran etiquetadas y envasadas en frascos plásticos. Los ítems se mantuvieron almacenados a temperaturas de refrigeración.

Este material fue preparado por el área Química de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, por el Laboratorio Candidato de la Red Nacional de Metrología.

Al material preparado se le realizó el test de homogeneidad correspondiente, utilizando 10 muestras aleatorias y analizadas en duplicado. El test de homogeneidad demostró que la homogeneidad del material era aceptable, para el analito elegido como representativo, entregando los resultados en la Tabla N°1:

Tabla N°1.

Resumen resultados Test de Homogeneidad del material de ensayo

Analito	n	Resultado Test Homogeneidad	Criterio de Aceptabilidad	Suficientemente homogéneo
Arsénico	10	Aceptable	$S^2_{sam} [25,6150] < C [30,20]$	Sí

Para la evaluación de estabilidad fueron seleccionadas un conjunto de muestras que fueron almacenadas a temperatura ambiente y bajo refrigeración. Para el test de estabilidad los resultados fueron aceptables en ambas condiciones de almacenamiento por el período que duraría la ronda.

A cada uno de los laboratorios participantes les fueron enviadas instrucciones para manipular el material y realizar el análisis de rutina correspondiente. Del mismo modo, se indicó que debían cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo.

5. CRONOGRAMA

Envío de material de ensayo

17 / Mayo / 2016

Fecha límite de envío de resultados

10 / Junio / 2016

Fecha informe parcial

27 / Junio / 2016

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Luego del cierre de la ronda, los resultados son recolectados. Se evaluó la existencia de datos anómalos, en base al método estadístico de Grubbs, una vez establecidos éstos, y sin ser excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico.

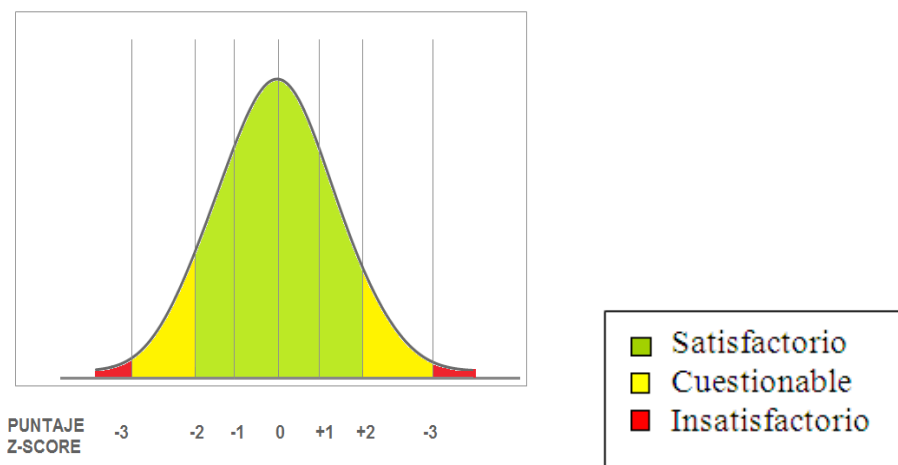
Los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (z-score)

El valor asignado de cada uno de los analitos fue establecido en base a Estadística Robusta para los metales Cadmio, Cromo y Plomo. Para Arsénico se estableció el valor asignado a través del Test de homogeneidad.

Los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

Figura1.

Valor de z-score y criterios de aceptabilidad



Criterio de Aceptabilidad		Resultado
$[Z] \leq 2$	Entre -2,00 y +2,00	Satisfactorio
$2 < [Z] < 3$	Entre -2,01 y < -2,99 y; +2,01 y < +2,99	Cuestionable
$[Z] \geq 3$	≥ 3	No Satisfactorio

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

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes se presentan en las tablas N°: 4, 5, 6,7 que se encuentran en anexos.

De los 17 laboratorios adscritos, el 94% envió resultados a través del portal PEEC. Un 6% correspondiente a 1 laboratorio que no envió resultados.

7.2.- Métodos y Técnicas

Arsénico (As):

Respecto de los métodos de referencia informados, se menciona mayoritariamente el Manual de Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), específicamente método de ensayo ME-12-2007 y Método "in- house". Además se hace referencia de un laboratorio al Método NCh 2313/9:1996. Dentro de las técnicas informadas se encuentra la espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros, Espectrofotometría de Plasma ICP-MS y también absorción atómica por horno grafito.

Cadmio (Cd):

Respecto de los métodos de referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-13-2007, AOAC 965.37, y Método " In House". Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con horno grafito y absorción atómica por llama y Espectrofotometría de Plasma ICP-MS.

Cromo (Cr):

Respecto de los métodos de referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-5-2007. Asimismo, el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater parte 311, Método "In House" y un laboratorio report el uso del Método AOAC 965.37. Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con horno grafito, absorción atómica por llama y Espectrofotometría de Plasma ICP-MS.

Plomo (Pb):

Respecto de los Métodos de Referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-18-2007 y ME-13-2007. Como también el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater parte 3113 B y 3111 y Método "In House". Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, absorción atómica por llama y Espectrofotometría de Plasma ICP-MS.

Esta información se presenta en el Gráfico N°1 b), 2 b), 3 b) y 4 b). (Ver Anexos)

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

El valor asignado de cada uno de los analitos fue establecido en base a Estadística Robusta para los metales Cadmio, Cromo y Plomo. Para Arsénico se estableció el valor asignado a través del Test de homogeneidad. (ver Tabla N° 2 y 3).

Tabla N°2:

Resumen análisis estadístico de Arsénico muestra

Parámetros	As
n (*)	12
Valor asignado por test de homogeneidad µg/L	48,35
Desviación estándar de la ronda µg/L	12,20
N° anómalos	0

(*) n= N° participantes que enviaron resultados

Tabla N°3:

Resumen análisis estadístico Cadmio, Cromo y Plomo muestra

Parámetros	Cd	Cr	Pb
n (*)	15	13	8
Valor asignado por Robusta µg/L	54,5123	55,4327	5,3288
Desviación estándar de la ronda µg/L	2,62416	8,15418	3,11341
N° anómalos	0	0	1

(*) n= N° participantes que enviaron resultados

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

Diez (10) laboratorios que reportaron resultados para Arsénico obtuvieron un desempeño satisfactorio. Uno (1) obtuvo un desempeño cuestionable y uno (1) insatisfactorio. (Ver tabla 4 y gráficos 1a, 1b, 1c y 1d)

Doce (12) laboratorios que reportaron resultados para Cadmio, de un total de 15, obtuvieron un desempeño satisfactorio. Sólo un (1) laboratorio obtuvo evaluación de desempeño insatisfactorio, mientras que 2 laboratorios reportaron resultados cuestionables. (Ver tabla 5 y gráficos 2a, 2b, 2c y 2d)

Doce (12) laboratorios que reportaron resultados para Cromo obtuvieron un desempeño satisfactorio. Sólo uno (1) obtuvo un desempeño cuestionable. (Ver tabla 6 y gráficos 3a, 3b, 3c y 3d)

Siete (7) laboratorios que reportaron resultados para Plomo, de un total de 8, obtuvieron un desempeño satisfactorio. Sólo un (1) laboratorio obtuvo desempeño insatisfactorio. (Ver tabla 7 y gráficos 4a, 4b, 4c y 4d)

En anexos se presentan gráficamente los porcentajes de desempeño obtenido para la ronda, representación de z-score obtenido por los participantes y los métodos de referencia asociados a cada desempeño.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) Diecisiete (17) participantes se adscribieron a este ensayo de aptitud para determinación de metales en agua. No obstante, sólo dieciséis (16) participantes enviaron resultados para los diferentes analitos de esta ronda, correspondiendo al 94,12%.
- b) Para la evaluación de Arsénico se tuvo un 83% de desempeño satisfactorio, aumentando respecto al año anterior.
- c) Para la evaluación de desempeño de Cadmio se obtuvo en esta ronda un 80% de resultados satisfactorios, disminuyendo respecto al año 2015.
- d) Para la evaluación de Cromo se obtuvo un 92% de resultados satisfactorios, disminuyendo el porcentaje de resultados satisfactorios respecto del año anterior (100%).
- e) Para la evaluación de Plomo se obtuvo aumento en el porcentaje de desempeño satisfactorio (88%), respecto del año anterior (50%).
- f) Se sugiere revisar las causas de desviaciones en los resultados para laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de evaluación de desempeño de cuestionable o insatisfactorio.
- g) La versión final de este informe se publicará en página Web institucional www.ispch.cl.

11. REFERENCIAS

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

12. ANEXOS

Tabla N°4.

Resultados reportados y z-score para Arsénico.

Código de Muestra	Resultados (µg/L)	Ref. del Método	Z-Score	Evaluación
QAMA 1103	43,2	Metodo "In House"	-0,42	S
QAMA 1133	38,4	Metodo "In House"	-0,82	S
QAMA 1137	44	Manual SISS ME-12-2007	-0,36	S
QAMA 1147	41,36	Metodo "In House"	-0,57	S
QAMA 1163	26,4	Metodo "In House"	-1,8	S
QAMA 1165	51,74	NCh 2313/9:1996	0,28	S
QAMA 1166	21,12	Manual SISS ME-12-2007	-2,23	C
QAMA 1167	60	Manual SISS ME-12-2007	0,95	S
QAMA 1168	53,4	Manual SISS ME-12-2007	0,41	S
QAMA 1176	40,961	Metodo "In House"	-0,61	S
QAMA 1191	45	Manual SISS ME-12-2007	-0,27	S
QAMA 1193	5,63	Manual SISS ME-12-2007	-3,5	I

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
Insatisfactorio	I

Tabla N°5.

Resultados reportados y z-score para Cadmio.

Código de Muestra	Resultados (µg/L)	Ref. del Método	Z-Score	Evaluación
QAMA 1103	56,89	Metodo "In House"	0,91	S
QAMA 1128	54	Manual SISS ME-13-2007	-0,2	S
QAMA 1133	50,32	Metodo "In House"	-1,6	S
QAMA 1137	58	Manual SISS ME-13-2007	1,33	S
QAMA 1147	52,9	Metodo "In House"	-0,61	S
QAMA 1163	56,3	Metodo "In House"	0,68	S
QAMA 1165	47,51	AOAC 965.37	-2,67	C
QAMA 1166	46	Manual SISS ME-13-2007	-3,24	I
QAMA 1167	57	Manual SISS ME-13-2007	0,95	S
QAMA 1168	62,2	Manual SISS ME-13-2007	2,93	C
QAMA 1176	56,81	Metodo "In House"	0,88	S
QAMA 1181	56,7	Manual SISS ME-13-2007	0,83	S
QAMA 1182	49,7	Metodo "In House"	-1,83	S
QAMA 1191	58	Manual SISS ME-05-2007	1,33	S
QAMA 1193	54,53	Manual SISS ME-13-2007	0,01	S

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N°6.

Resultados reportados y z-score para Cromo.

Código de Muestra	Resultados (µg/L)	Ref. del Método	Z-Score	Evaluación
QAMA 1103	58,3	Metodo "In House"	0,35	S
QAMA 1128	50	SMEW&W 3111	-0,67	S
QAMA 1133	48,47	Metodo "In House"	-0,85	S
QAMA 1147	43,9	Metodo "In House"	-1,41	S
QAMA 1163	74	Metodo "In House"	2,28	C
QAMA 1165	49,37	AOAC 965.37	-0,74	S
QAMA 1166	56,5	Manual SISS ME-05-2007	0,13	S
QAMA 1167	51	Manual SISS ME-05-2007	-0,54	S
QAMA 1168	64,3	Manual SISS ME-05-2007	1,09	S
QAMA 1176	58,3	Metodo "In House"	0,35	S
QAMA 1177	59,5	SMEW&W 3113 B	0,5	S
QAMA 1182	54,9	SMEW&W 3111	-0,07	S
QAMA 1193	59,12	Manual SISS ME-05-2007	0,45	S

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N°7.

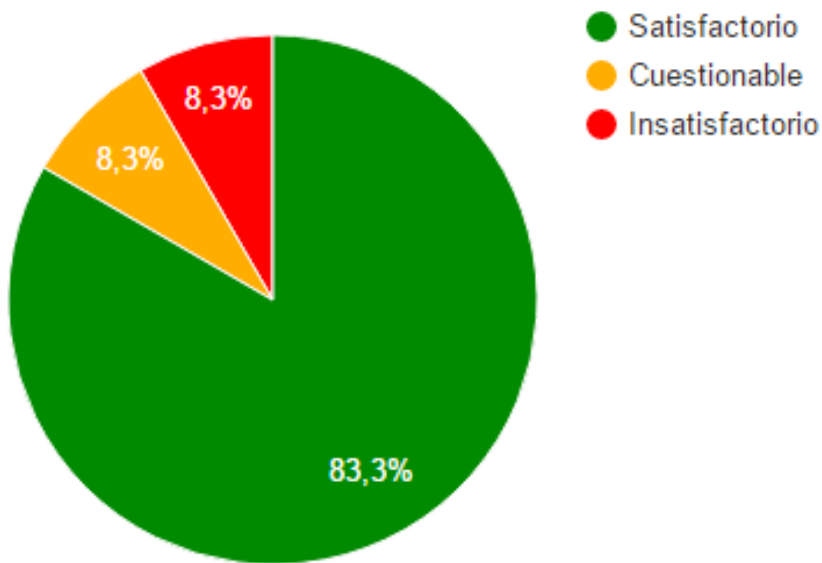
Resultados reportados y z-score para Plomo.

Código de Muestra	Resultados (µg/L)	Ref. del Método	Z-Score	Evaluación
QAMA 1103	1,2	Metodo "In House"	-1,33	S
QAMA 1128	3	Manual SISS ME-18-2007	-0,75	S
QAMA 1147	5	Metodo "In House"	-0,11	S
QAMA 1166	27,7	Manual SISS ME-18-2007	7,19	I
QAMA 1177	4	SMEW&W 3113 B	-0,43	S
QAMA 1181	10	Manual SISS ME-18-2007	1,5	S
QAMA 1191	1,8	Manual SISS ME-13-2007	-1,13	S
QAMA 1193	5,86	Manual SISS ME-18-2007	0,17	S

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

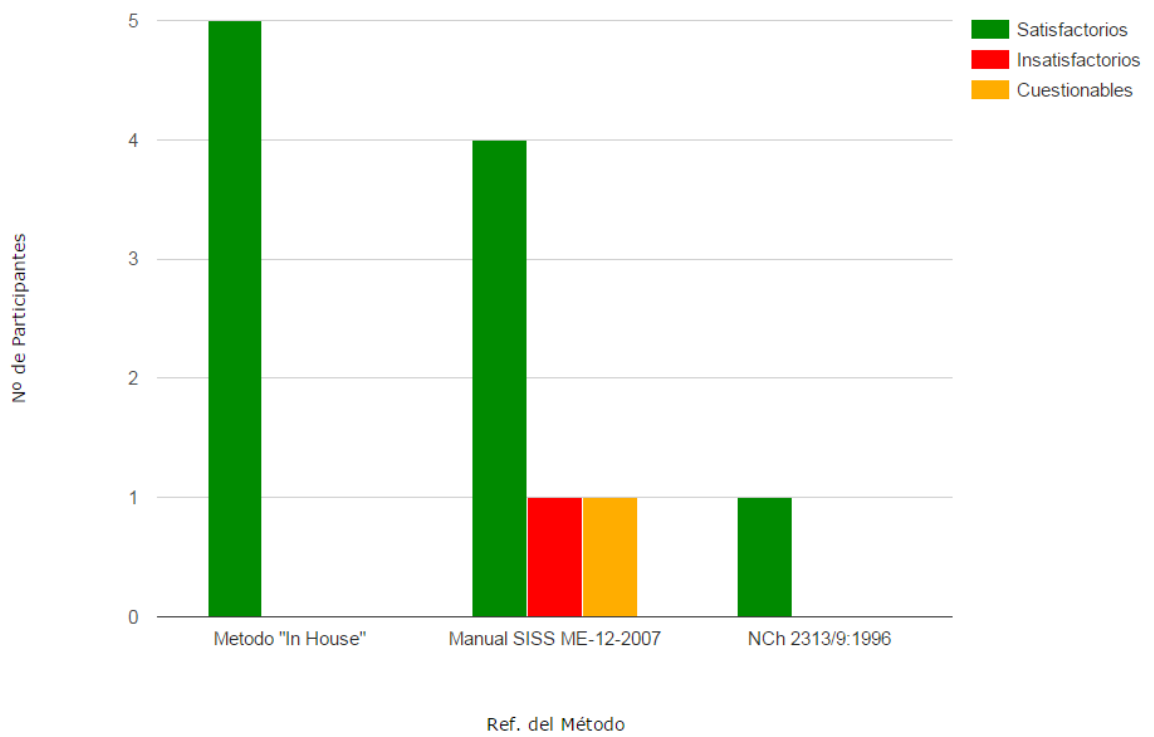
Gráfica N° 1

a) Gráfica porcentual de Evaluación de desempeño Arsénico



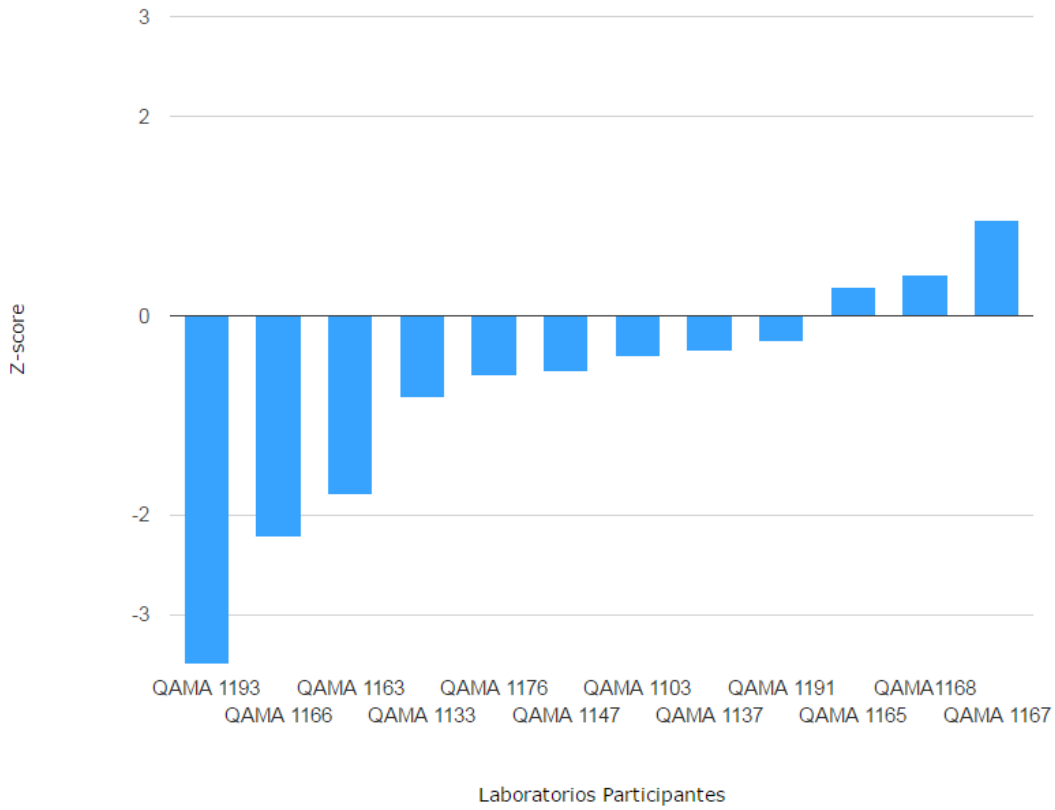
Gráfica N° 1

b) Evaluación de resultados para Arsénico según método utilizado



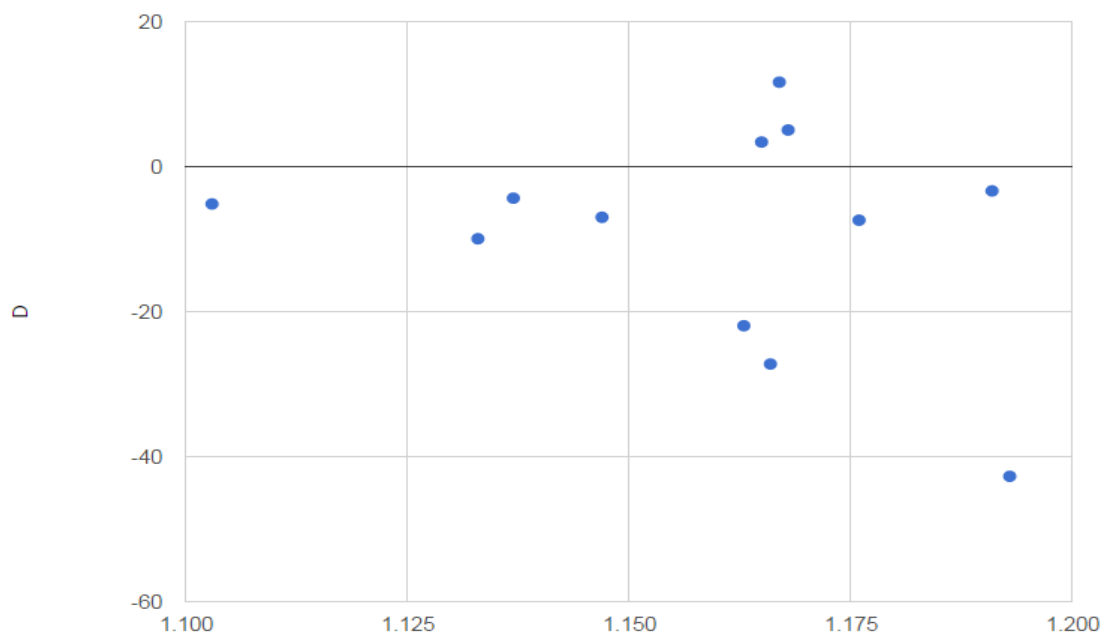
Gráfica N° 1

c) Distribución Z-score para Arsénico



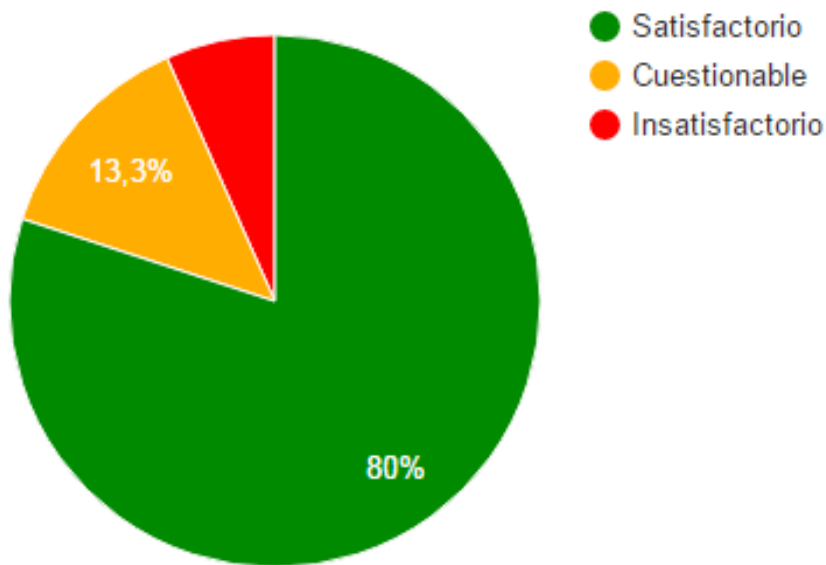
Gráfica N° 1

D) Gráfica de dispersión para Arsénico



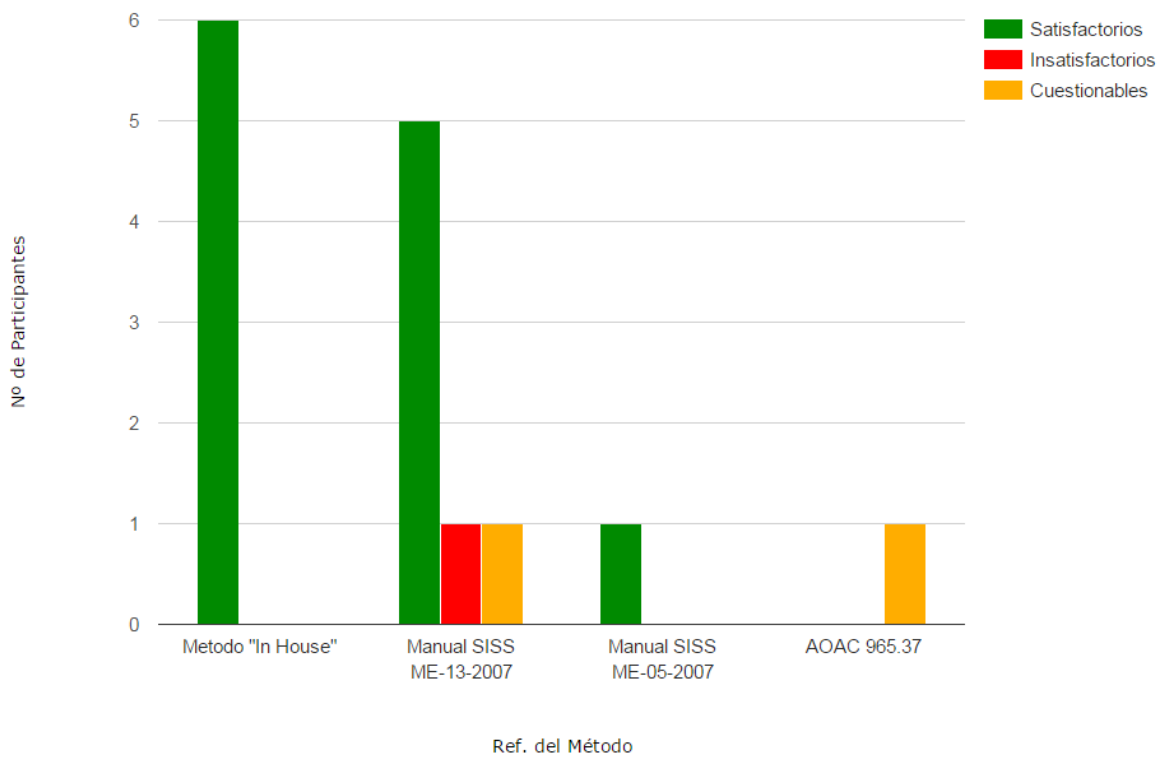
Gráfica N° 2

a) Gráfica porcentual de Evaluación de desempeño Cadmio



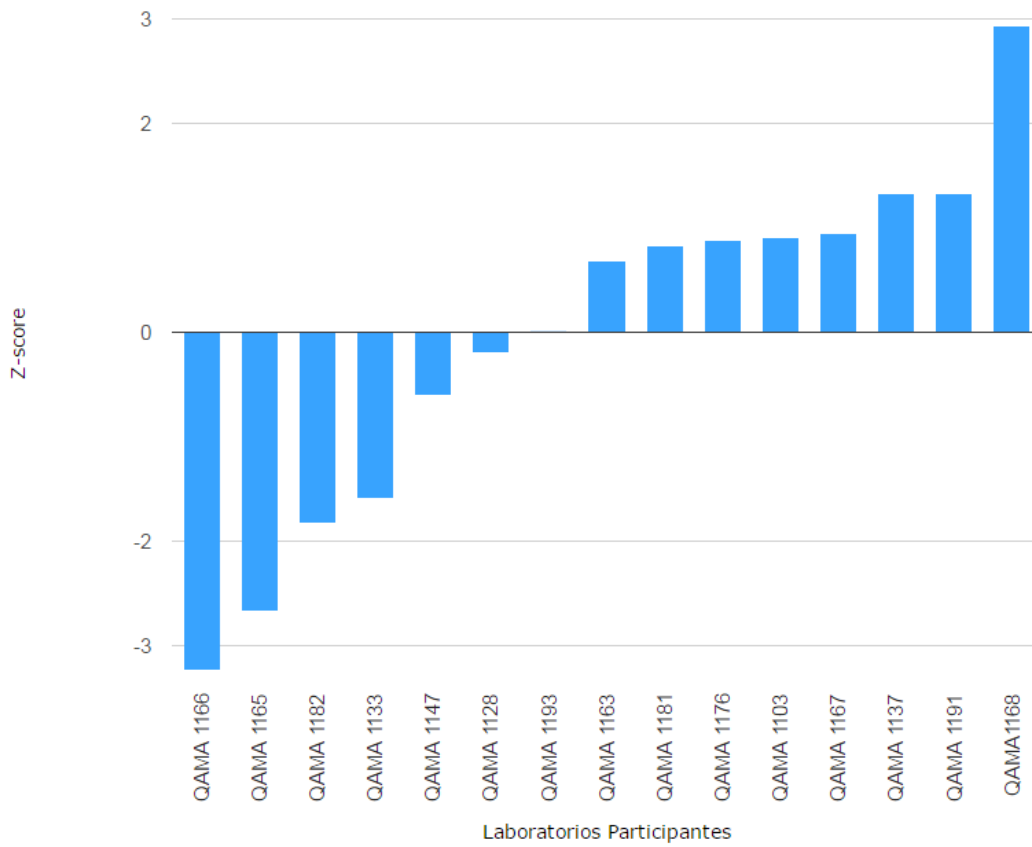
Gráfica N° 2

b) Evaluación de resultados para Cadmio según método utilizado



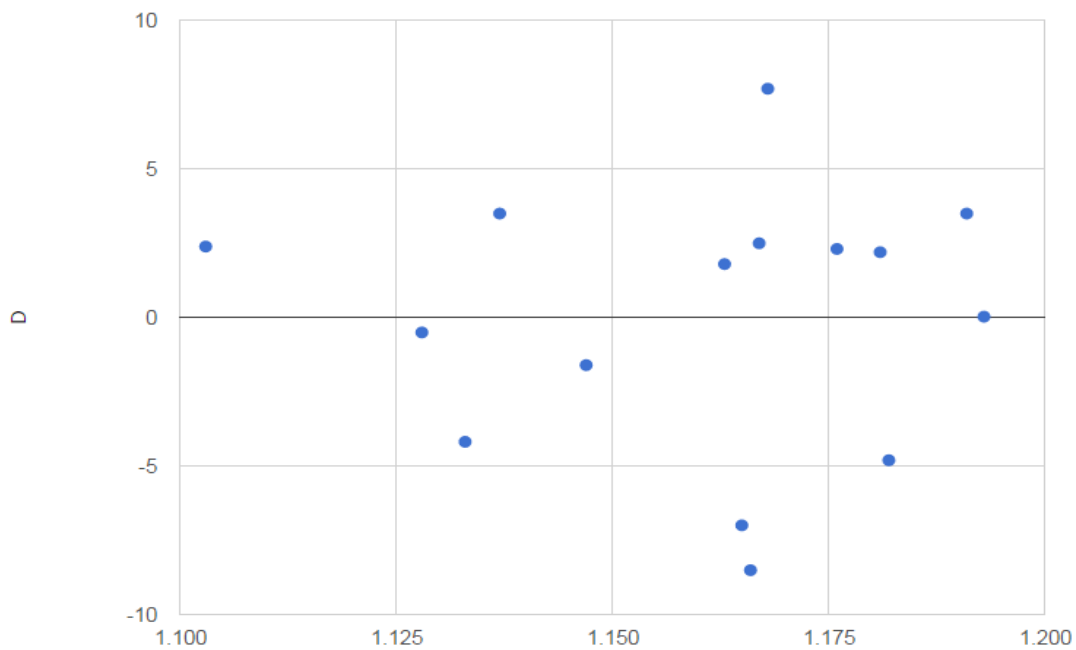
Gráfica N° 2

c) Distribución Z-score para Cadmio



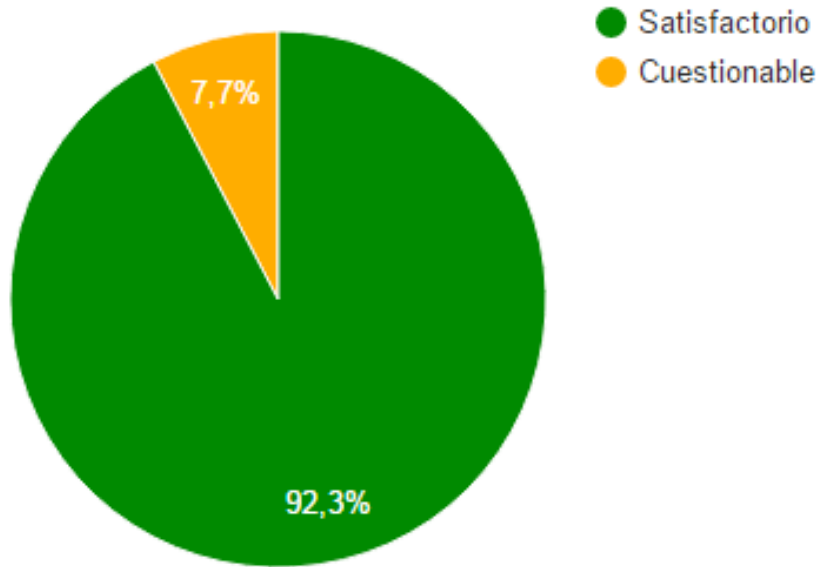
Gráfica N° 2

D) Gráfica de dispersión para Cadmio



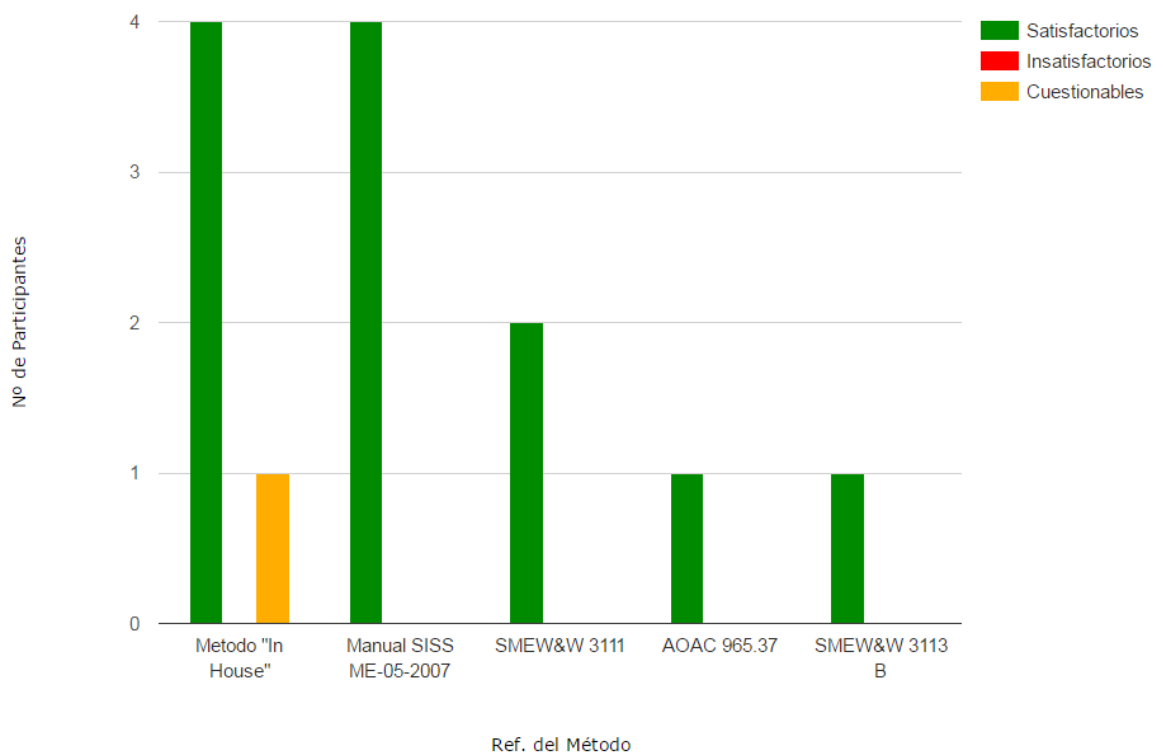
Gráfica N° 3

a) Gráfica porcentual de Evaluación de desempeño Cromo



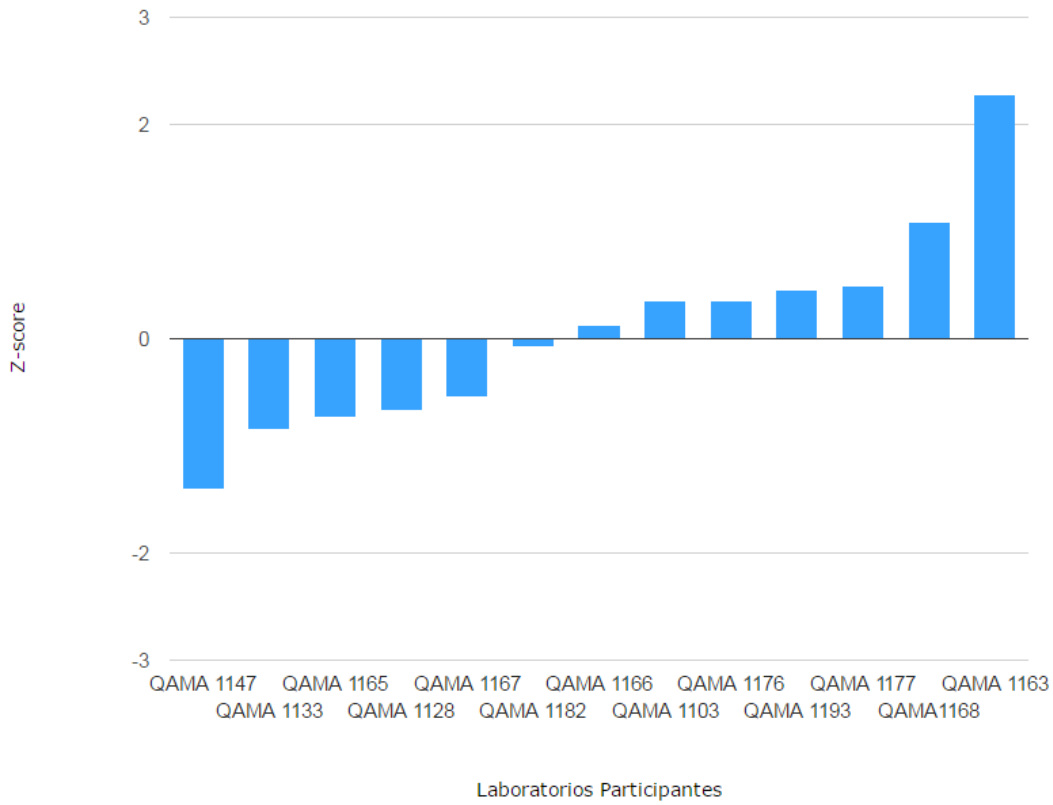
Gráfica N° 3

b) Evaluación de resultados para Cromo según método utilizado



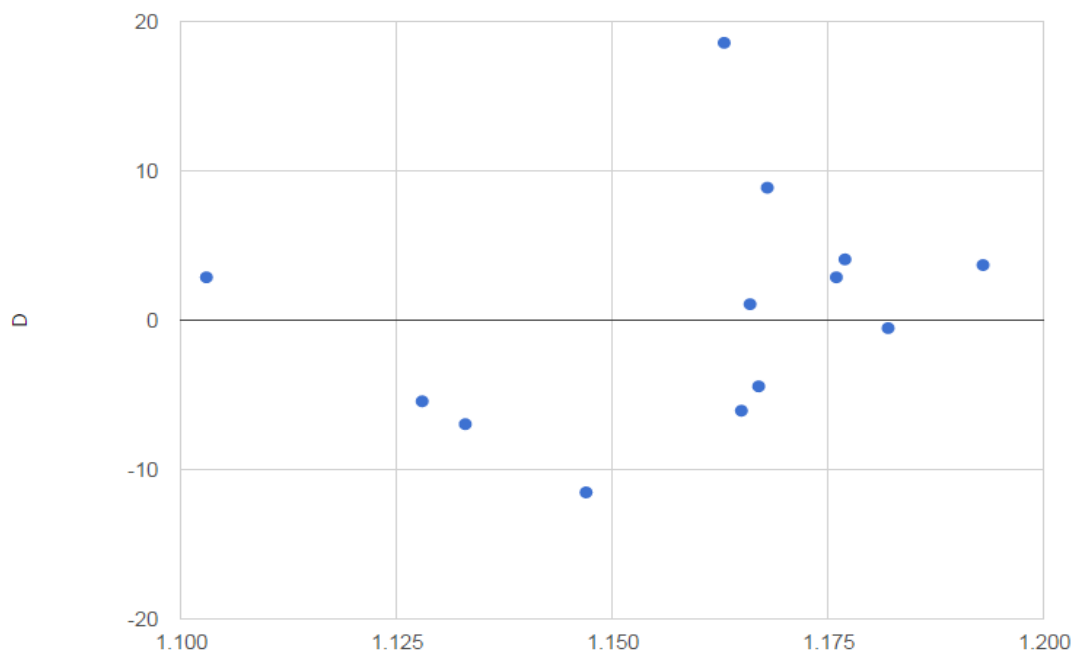
Gráfica N° 3

c) Distribución Z-score para Cromo



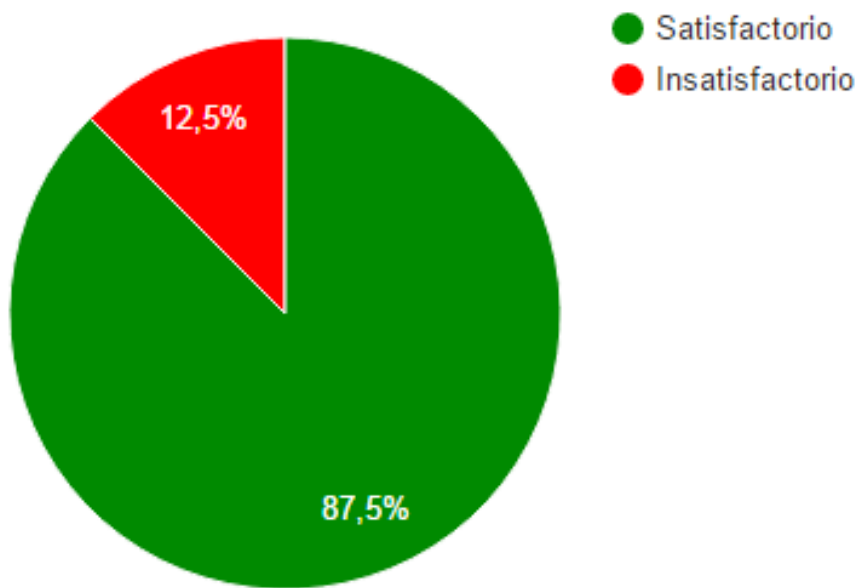
Gráfica N° 3

D) Gráfica de dispersión para Cromo



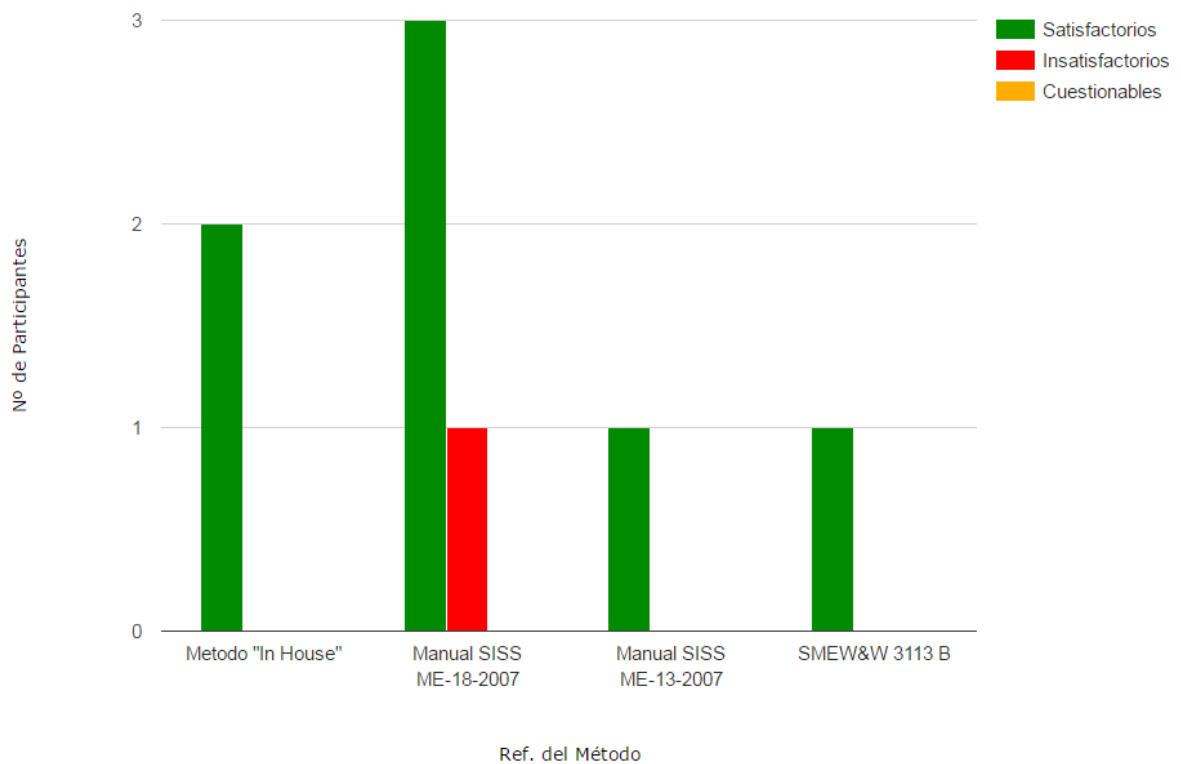
Gráfica N° 4

a) Gráfica porcentual de Evaluación de desempeño Plomo



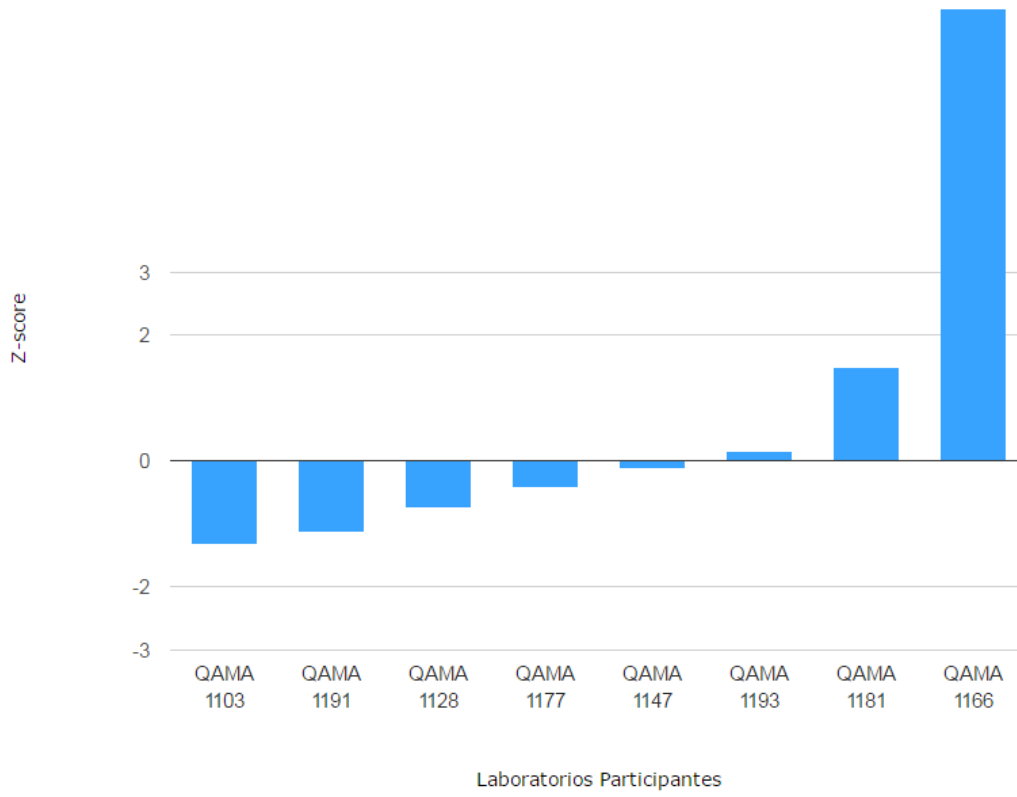
Gráfica N° 4

b) Evaluación de resultados para Plomo según método utilizado



Gráfica N° 4

c) Distribución Z-score para Plomo



Gráfica N° 4

D) Gráfica de dispersión para Plomo

