



Organizada en el marco del Convenio MINECON-INN-ISP



PROGRAMA DE EVALUACION
EXTERNA DE CALIDAD
PEEC QUIMICA DE
ALIMENTOS



METALES EN AGUAS
DETERMINACIÓN
CUANTITATIVA DE METALES
EN AGUA



INFORME FINAL DE ENSAYO
DE APTITUD PEEC SP3-2013

DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y BIOTECNOLOGÍA
SECCIÓN METROLOGIA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS



Departamento Salud Ambiental
Subdepartamento de Metrología y Biotecnología
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathon 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Coordinador PEEC:

Q. Leonor Esquivel M.
25.10.2013 v.0

Autorizado por:

Jefe Departamento Salud
Ambiental
Q. Rubén Verdugo C.
11.11.13

metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755475

CONTENIDO

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

1. LISTA DE PARTICIPANTES

Laboratorio de Salud Ambiental Antofagasta SEREMI de Salud Región de Antofagasta	Antofagasta
Laboratorio Ambiental Ñuble Delegación Provincial Ñuble SEREMI de Salud del Bio Bío	Chillán
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A. -Sede Concepción	Concepción
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A. - Sede Iquique	Iquique
Laboratorio del Ambiente SEREMI Salud Región Tarapacá	Iquique
Laboratorio de Salud Pública Ambiental, SEREMI de Salud Región de Coquimbo	La Serena
GCL, Gestión de Calidad y Laboratorio	Metropolitana
Laboratorio del Ambiente Osorno, SEREMI Salud Región de los Lagos	Osorno
Laboratorio del Ambiente Llanquihue, SEREMI Salud Región Los Lagos	Puerto Montt
Centro de Estudios, Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A. -Sede Santiago	Santiago
Laboratorio de Química Ambiental y Alimentaria, Servicio de Agrícola y Ganadero	Santiago
Laboratorio Environmental Services de SGS Chile, Sede Santiago	Santiago
Intertek Labs & Testing Chile Spa - Sede Santiago	Santiago
Laboratorio Sanitario Ambiental SEREMI de Salud Región Metropolitana	Santiago
Sub Departamento del Ambiente Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago
Laboratorio Ambiental Maule, SEREMI de Salud Región del Maule	Talca
5M S.A.	Talcahuano
Biotecmar Servicios Universidad Católica de la Santísima Concepción	Talcahuano
Laboratorio de Alimento y Agua Instituto de Agroindustria	Temuco
Laboratorio de Salud Pública, Ambiental y Laboral SEREMI de Salud Araucanía	Temuco
Laboratorio del Ambiente, SEREMI de Salud Región de los Ríos	Valdivia
Laboratorio de Suelo y Análisis Foliar - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso	Valparaíso
Laboratorio Ambiental de Viña del Mar, SEREMI de Salud Región Valparaíso	Viña del Mar

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)

Colaboradores:

- Q.F Soraya Sandoval (revisión de informe)
- T. Diego Ruiz (embalaje ítems de ensayo)
- T. Rosario Montecinos (embalaje de ítems de ensayo)

3. INTRODUCCIÓN

Este informe corresponde a la Ronda de Ensayos Aptitud del Subprograma SP3-2013, que comprendió la "Determinación de metales pesados en aguas". Este material fue preparado por el área Química de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos.

Este ensayo de aptitud estuvo dirigido a la determinación cuantitativa de metales pesados (Cromo, Cadmio, Plomo, Arsenico) en aguas, herramienta que permite evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas en el rubro de control alimentario. Siendo organizada en el marco del Convenio 2013 MINECON-INN-ISP.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El material de ensayo enviado al laboratorio consistió en dos muestras de agua para consumo humano. Una muestra para determinación de Arsénico de aproximadamente 30 mL y una muestra para determinación de Cromo, Cadmio y Plomo de aprox. 60mL, ambas debidamente codificadas y envasadas en frascos plásticos y sellados herméticamente, enviado a una temperatura inferior a 25 °C.

El material de ensayo fue preparado por la Sección Metrología ambiental y de alimentos, específicamente por el Área de química metrológica. Los niveles considerados para su elaboración fueron de acuerdo a lo establecido en la Norma Chilena INN NCh 409/1 Of.2005. El cadmio y arsénico en el nivel del límite máximo señalado en la normativa en el caso de plomo y cromo en un valor inferior al límite máximo. El material preparado fue analizado por el Método ICP-MSD-3125-B *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* modificado, para la evaluación de su homogeneidad correspondiente, utilizando 10 muestras siendo éstas analizadas en duplicado. Para la evaluación de estabilidad fueron seleccionadas un conjunto de muestras que fueron almacenadas a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos para el test de Homogeneidad, para la asignación del valor fueron

As*	Cd*	Cr*	Pb*
0,067 mg/l	0,009 mg/l	0,010 mg/l	0,010 mg/l

Trazabilidad a NIST*

Cada uno de los laboratorios participantes recibió una muestra debidamente etiquetada y sellada para la realizar la determinación solicitada. Asimismo, les fueron enviadas las 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	23/Julio/2013
Fecha límite de envío de resultados	20/Agosto/2013
Fecha comprometida publicación informe preliminar	03/Septiembre/2013

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 estos, 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)

6.1. Z-score:

El Z-score estima el sesgo que existe entre el resultado informado por el laboratorio participante y el valor asignado al material de ensayo, y relaciona además 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

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.

La desviación estándar de la ronda fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

Los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

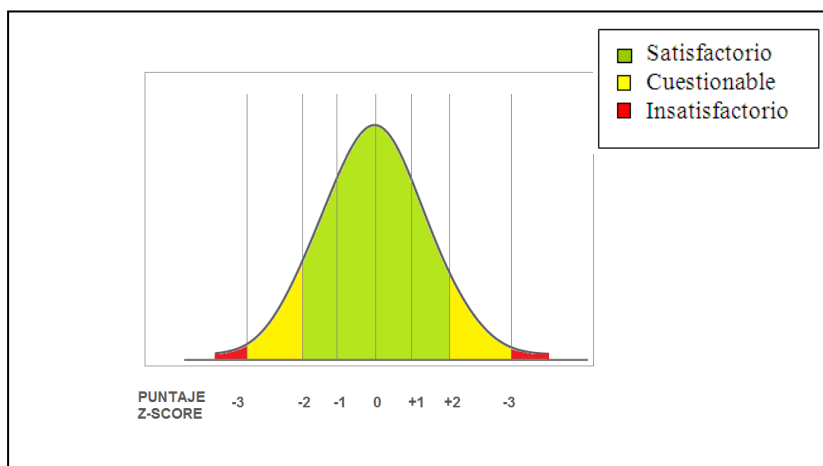


Figura1. Valor de Z-score y criterios de aceptabilidad

$[Z] \leq 2$: 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**

$[Z] \geq 3$: el resultado del laboratorio es **NO SATISFACTORIO** o **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

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes se presentan en la tabla N° 3, 4, 5 y 6 que se encuentra en anexos.

De los 22 laboratorios adscritos, el 77% envió resultados a través del portal PEEC.

7.2.- Métodos y Técnicas

Arsénico (As):

Respecto de los métodos de referencia informados, se indica que la mayoría de los laboratorios utilizan el Manual de Superintendencia de servicios sanitarios (SISS), método de ensayo ME-12-2007 y un laboratorio indica utilizar el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 3110B.

Dentro de las técnicas informadas se encuentra la espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y también se reporta el uso de absorción atómica por llama.

Cromo (Cr):

Respecto de los métodos de referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-5-2007. Asimismo, se indica el uso del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3111 y parte 3120.

Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros, espectroscopia de absorción atómica por llama y espectroscopia de plasma acoplado con detector óptico.

Cadmio (Cd):

Respecto de los métodos de referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-13-2007. Asimismo, se indica el uso del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3111 y parte 3120.

Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y espectroscopia de absorción atómica por llama.

Plomo (Pb):

Respecto de los Métodos de Referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-18-2007. Asimismo, se indica el uso del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3111, EPA 200.9.

Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito y espectroscopia de absorción atómica por llama.

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

Para la evaluación de desempeño se determinó un valor asignado derivado del test de homogeneidad de la muestra.

Tabla N° 2: Resumen análisis estadístico muestra

Parámetros	As	Cd	Cr	Pb
n	6	14	9	12
Valor asignado por test de homogeneidad mg/L	0,067	0,009	0,010	0,010
Desviación estándar de la ronda mg/L	0,0161	0,0029	0,0032	0,0032
N° anómalos	1	0	2	1

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

Se elaboraron gráficos (ver anexos) de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios, indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

Del mismo modo, se elaboraron gráficas circulares para expresar los resultados porcentuales obtenidos, del parámetro en evaluación.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) El material elaborado como material de referencia para el ensayo de aptitud satisface los requerimientos de homogeneidad y estabilidad para el ensayo. Se han considerado a raíz de la evaluación, aumentar el volumen de muestra enviado a los participantes a 100 ml.
- b) 22 participantes se adscribieron a este ensayo de aptitud para determinación de metales en agua.
- c) Un alto porcentaje de los participantes utiliza para el análisis de metales en agua el método de la Superintendencia de Servicios sanitarios de acuerdo al Manual SISS ME-05-2007, el cual esta baso en la referencia del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- d) Para la evaluación de arsénico se tuvo un 83% de desempeño satisfactorio.
- e) Para la evaluación de plomo se obtuvo un mayor porcentaje (42%) de desempeño no satisfactorio, de entre los 4 analitos analizados.
- f) Se sugiere revisar las causas de desviaciones en los resultados para laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de cuestionables o no satisfactorios.

11. REFERENCIAS

1. 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.
2. ISO 13528:2005 (E). *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.

12. ANEXOS

Tabla N°3. Resultados reportados y z-score para laboratorios que reportaron Arsénico.

Código Laboratorio	As Resultados mg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0693	0,067	0	S	Manual SISS ME-12-2007
QAMA0711	0,06	-0,43	S	Manual SISS ME-12-2007
QAMA0718	0,0611	-0,37	S	Manual SISS ME-12-2007
QAMA0736	0,0572	-0,61	S	SMEW&W 3113 B
QAMA0738	0,065	-0,12	S	Manual SISS ME-12-2007
QAMA0779	0,025	-2,61	C	Manual SISS ME-12-2007
Valor asignado	0,067			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N°4. Resultados reportados y z-score para laboratorios que reportaron Cadmio.

Código Laboratorio	Cd Resultados mg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0694	0,0163	2,49	C	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0702	0,009	0	S	SMEW&W 3111
QAMA0711	0,01	0,34	S	Manual SISS ME-05-2007
QAMA0718	0,0114	0,82	S	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0736	0,009	0	S	SMEW&W 3113 B
QAMA0738	0,018	3,08	I	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0743	0,0091	0,03	S	EPA 200.9
QAMA0753	0,01	0,34	S	Metodo "In House"
QAMA0755	0,01	0,34	S	Metodo "In House"
QAMA0761	0,0019	-2,43	C	NCh 2313/10:1996
QAMA0773	0,01	0,34	S	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0774	0,009	0	S	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0779	0,008	-0,34	S	Manual SISS ME-13-2007
QAMA0784	0,013	1,37	S	Manual SISS ME-13-2007
Valor asignado	0,009			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Tabla N°5. Resultados reportados y z-score para laboratorios que reportaron Cromo.

Código Laboratorio	Cr Resultados mg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0693	0,01	0,00	S	SMEW&W 3120
QAMA0694	0,0067	-1,03	S	Manual SISS ME-05-2007
QAMA0736	0,122	35,00	I	SMEW&W 3111
QAMA0743	0,0159	1,84	S	EPA 200.9
QAMA0753	0,0255	4,84	I	Método "In House"
QAMA0755	0,012	0,63	S	Método "In House"
QAMA0761	0,072	19,38	I	NCh 2313/10:1996
QAMA0779	0,014	1,25	S	Manual SISS ME-05-2007
QAMA0784	0,006	-1,25	S	Manual SISS ME-05-2007
Valor asignado	0,010			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

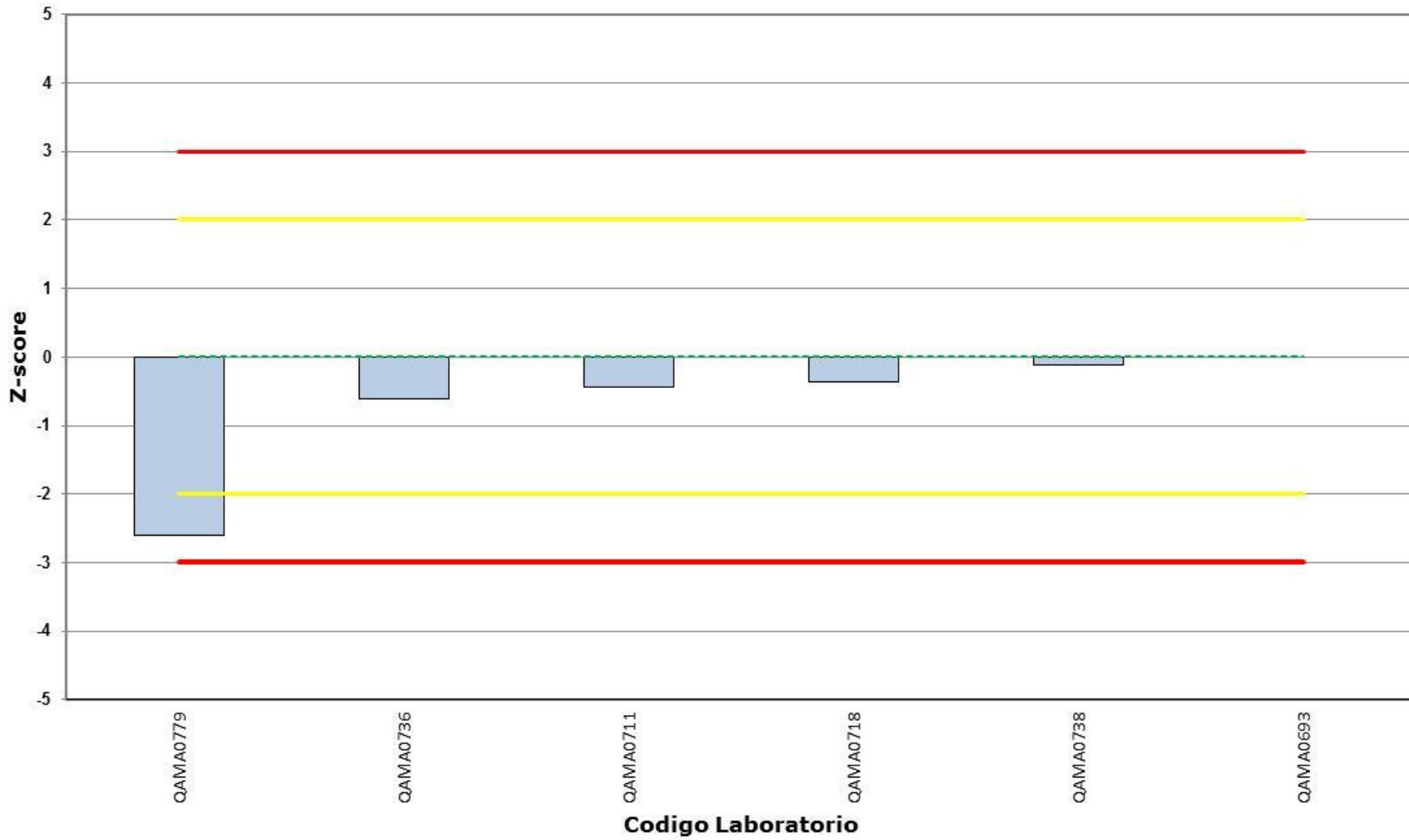
Tabla N°6. Resultados reportados y z-score para laboratorios que reportaron Plomo.

Código Laboratorio	Pb Resultados mg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0702	0,0125	0,78	S	SMEW&W 3111
QAMA0706	0,0062	-1,19	S	Método "In House"
QAMA0718	0,009	-0,31	S	Manual SISS ME-18-2007
QAMA0736	0,044	10,63	I	SMEW&W 3111
QAMA0738	0,01	0	S	Manual SISS ME-18-2007
QAMA0743	0,0135	1,09	S	EPA 200.9
QAMA0753	0,043	10,31	I	Método "In House"
QAMA0755	0,011	0,31	S	Método "In House"
QAMA0761	0,061	15,94	I	NCh 2313/10:1996
QAMA0773	0,019	2,81	C	Manual SISS ME-18-2007
QAMA0779	0,149	43,44	I	Manual SISS ME-18-2007
QAMA0784	0,038	8,75	I	Manual SISS ME-18-2007
Valor asignado	0,010			

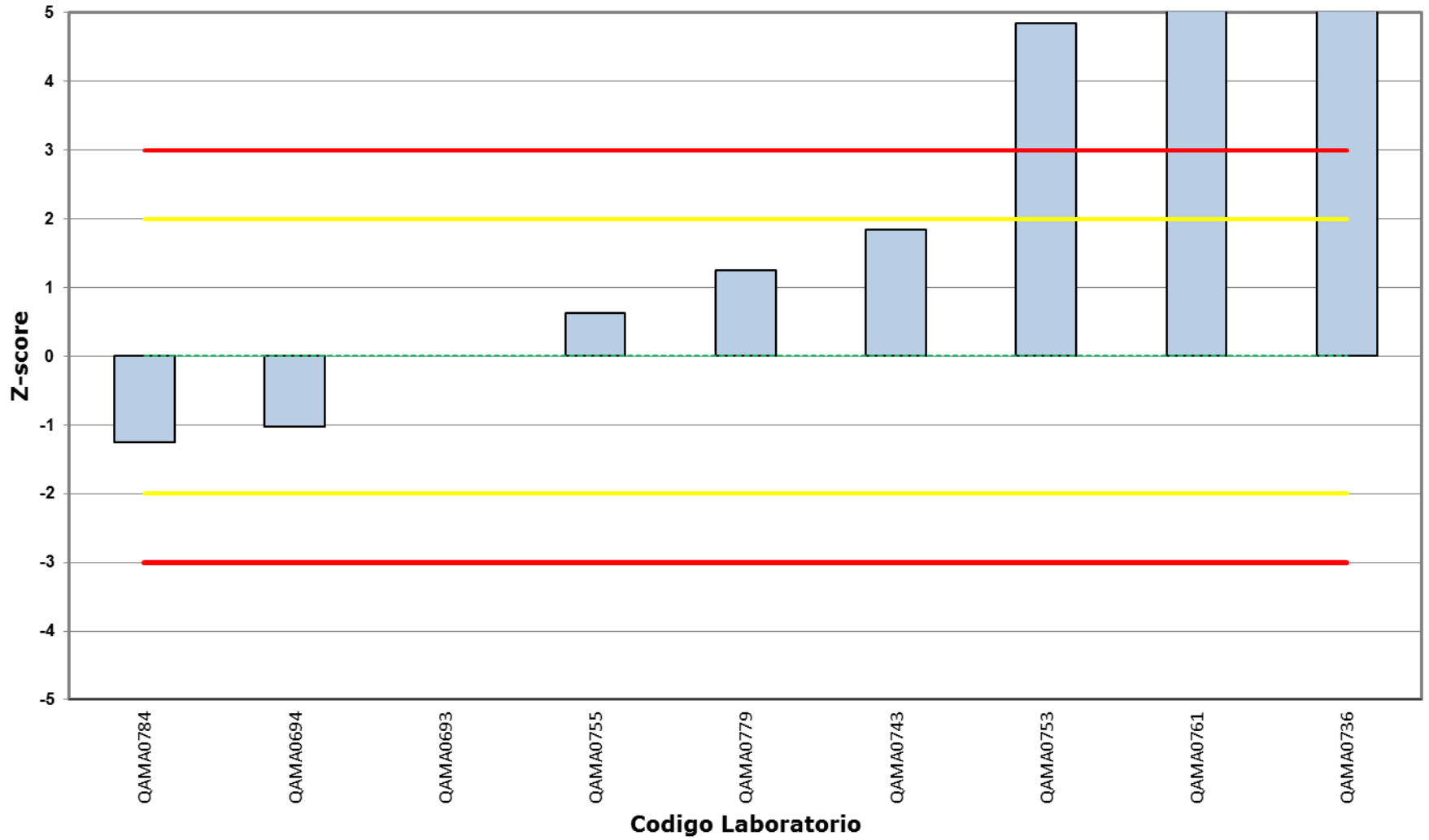
Tabla N°7. Resumen z-score

Código Laboratorio	Z-score As	Z-Score Cd	Z-Score Cr	Z-score Pb
QAMA0693	0,00	-	0,16	-
QAMA0694	-	2,49	-0,91	-
QAMA0702	-	0,00	-	0,78
QAMA0706	-	-	-	-1,19
QAMA0711	-0,43	0,34	-	-
QAMA0718	-0,37	0,82	-	-0,31
QAMA0736	-0,61	0,00	36,72	10,63
QAMA0738	-0,12	3,08	-	0,00
QAMA0743	-	0,03	2,09	1,09
QAMA0753	-	0,34	5,22	10,31
QAMA0755	-	0,34	0,82	0,31
QAMA0761	-	-2,43	20,4	15,94
QAMA0773	-	0,34	-	2,81
QAMA0774	-	0,00	-	-
QAMA0779	-2,61	-	-	43,44
QAMA0779	-	-0,34	1,47	-
QAMA0784	-	1,37	-1,14	8,75

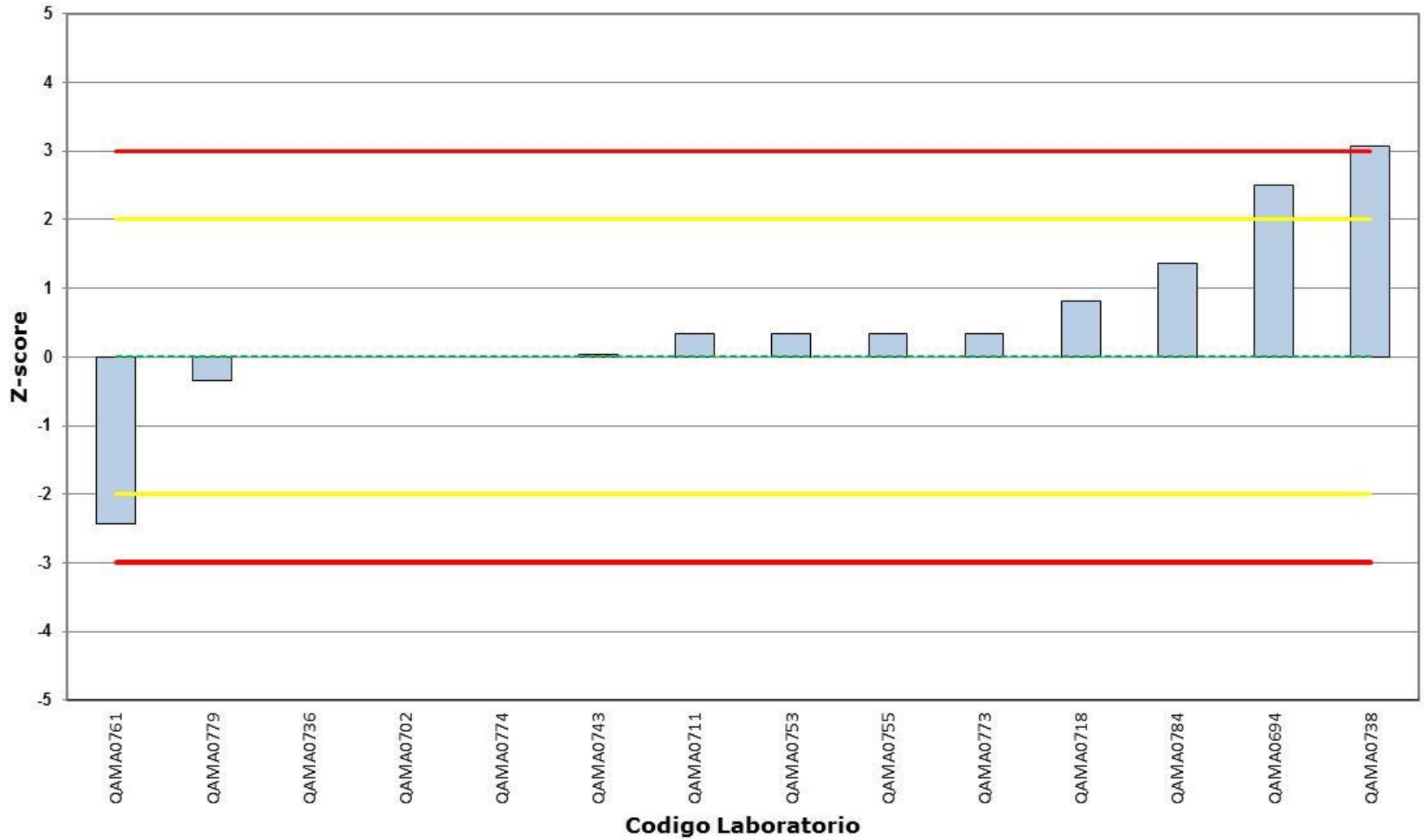
Distribución de Z-score, determinación de Arsenico
Valor Asignado: 0,067 Unidades: mg/L



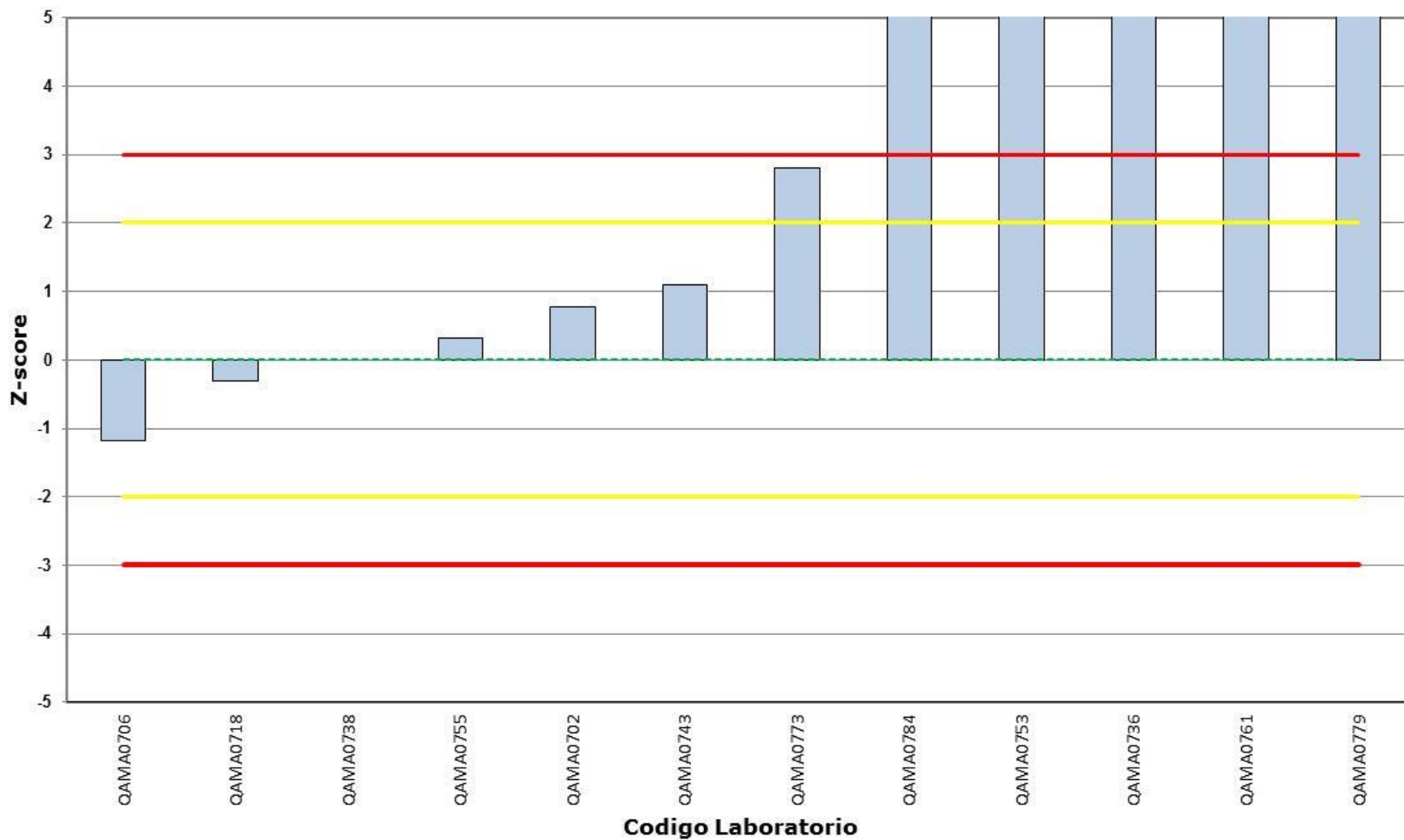
Distribución de Z-score, determinación de Cromo
Valor Asignado: 0,0095 Unidades: mg/L



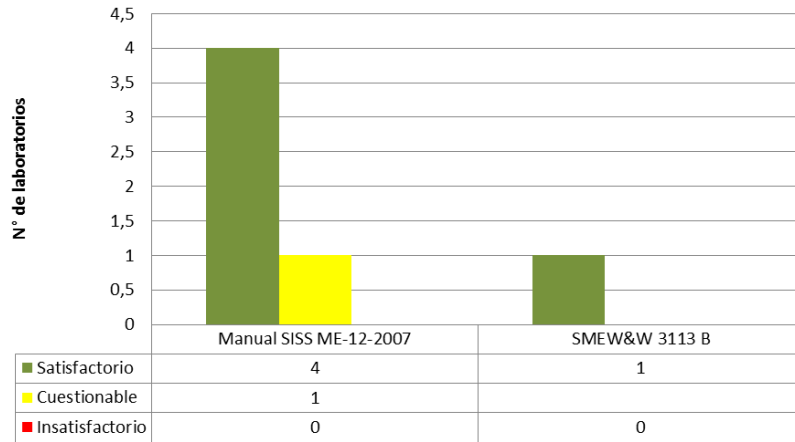
Distribución de Z-score, determinación de Cadmio
Valor Asignado: 0,0090 Unidades: mg/L



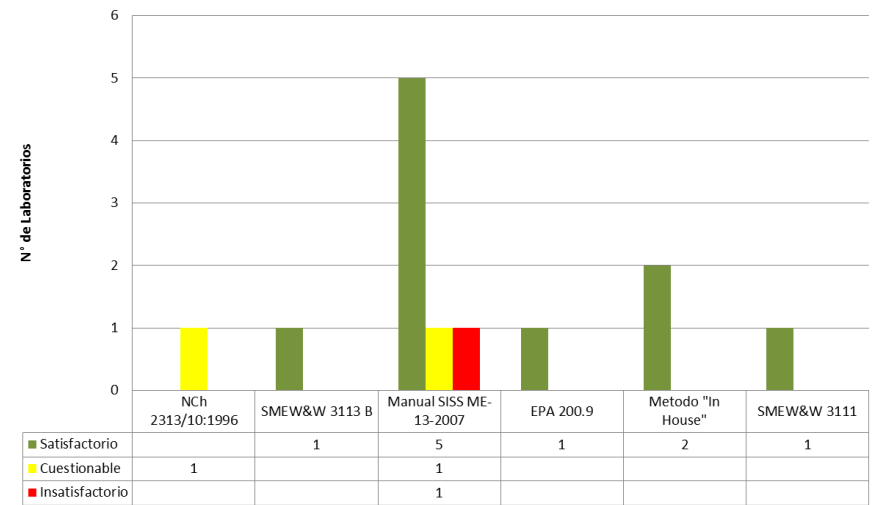
Distribución de Z-score, determinación de Plomo
Valor Asignado: 0,0100 Unidades: mg/L



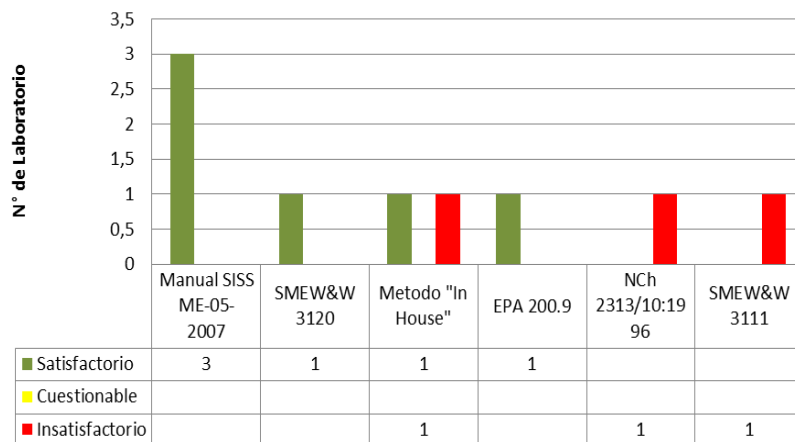
Evaluación de resultados de Arsénico según método utilizado



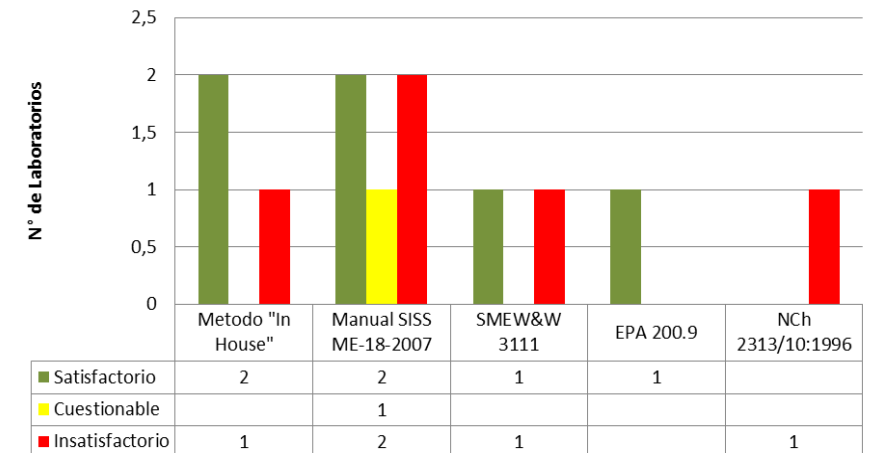
Evaluación de resultados de Cadmio según método utilizado



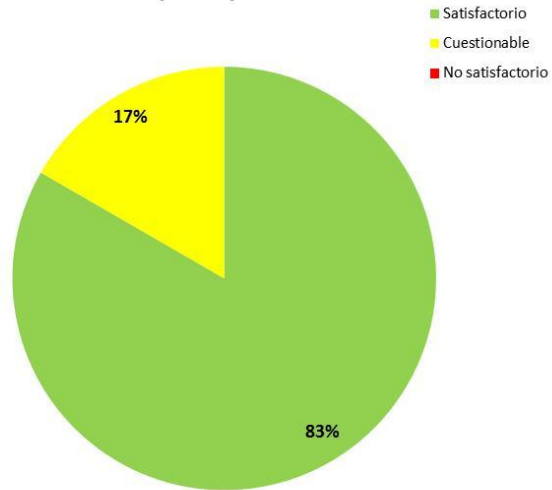
Evaluación de resultados de Cromo según método utilizado



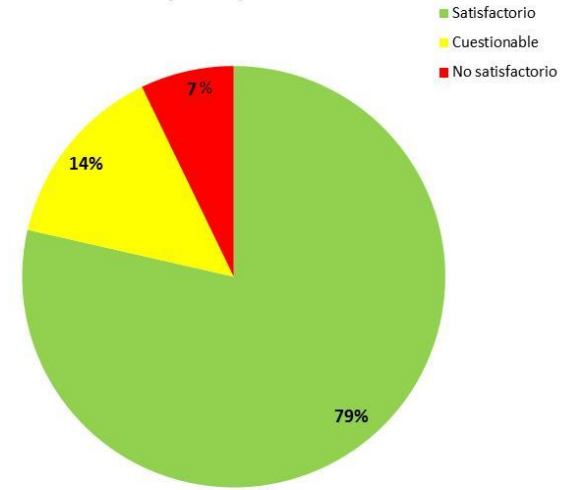
Evaluación de resultados de Plomo según método utilizado



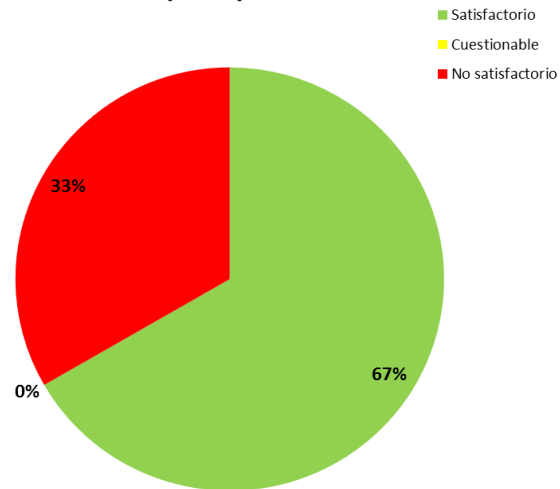
Grafica porcentual de evaluación de desempeño para As



Grafica porcentual de evaluación de desempeño para Cd



Grafica porcentual de evaluación de desempeño para Cr



Grafica porcentual de evaluación de desempeño para Pb

