



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



SUBPROGRAMA METALES EN AGUAS:
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE
METALES EN AGUA

INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD
SP3-2014 V.1

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



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

Coordinador PEEC:

Leonor Esquivel M.
24.11.2014 V.1

Autorizado por:

Jefe (S) Departamento Salud
Ambiental
QF. Ivan Triviño A.

metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56) 225755475

CONTENIDO

1. Lista de participantes	3
2. Responsables	3
3. Introducción	4
4. Material de ensayo	4
5. Cronograma	5
6. Análisis estadístico	5
7. Resultados informados por los participantes	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

5M S.A.	TALCAHUANO
AGRIQUEM AMERICA S.A.	SANTIAGO
CESMEC S.A. SEDE CONCEPCIÓN	CONCEPCION
CESMEC S.A. SEDE IQUIQUE	IQUIQUE
CESMEC S.A. SEDE SANTIAGO	COLINA
CORTHORN QUALITY CHILE S.A.	SANTIAGO
GESTION DE CALIDAD Y LABORATORIO S.A. SEDE SANTIAGO	SANTIAGO
LABORATORIO DE SUELO Y ANÁLISIS FOLIAR PUCV	QUILLOTA
LABORATORIO SALUD AMBIENTAL SEREMI SALUD REGIÓN ANTOFAGASTA	ANTOFAGASTA
LABORATORIO AMBIENTAL SEREMI SALUD ARAUCANÍA	TEMUCO
LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI SALUD REGIÓN COQUIMBO	LA SERENA
LABORATORIO DEL AMBIENTE SEREMI SALUD REGIÓN DE LOS RÍOS	VALDIVIA
LABORATORIO AMBIENTAL ÑUBLE SEREMI SALUD REGIÓN DEL BIOBÍO	CHILLAN
LABORATORIO AMBIENTAL DEL MAULE SEREMI SALUD REGIÓN DEL MAULE	TALCA
LABORATORIO SANITARIO AMBIENTAL SEREMI SALUD REGIÓN METROPOLITANA	SANTIAGO
LABORATORIO AMBIENTAL SEREMI SALUD REGIÓN O'HIGGINS	RANCAGUA
LABORATORIO AMBIENTAL DE VIÑA DEL MAR SEREMI SALUD REGIÓN VALPARAISO	VIÑA DEL MAR
LABORATORIO LECYCA UNIVERSIDAD DEL BIOBÍO	CHILLAN

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel (Coordinador Ensayos de aptitud).

Colaboradores:

- Soraya Sandoval (revisión de informe preliminar)
- Tamara Salfate (elaboración documentación, embalaje y despacho del material de ensayo, revisión protocolo, revisión informe preliminar).
- Gabriel Zambrano (preparación de embalaje, etiquetado y embalaje de ítems de ensayo).

3. INTRODUCCIÓN

Este informe corresponde a la Ronda de Ensayos Aptitud del Subprograma SP3-2014, 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, 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, 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 Aceptabilidad	Suficientemente homogéneo
Arsénico*	10	Aceptable	$S^2_{sam} [0,001] < C [1,600]$	Sí
Cadmio*	10	Aceptable	$S^2_{sam} [0,01] < C [5,57]$	Sí
Cromo*	10	Aceptable	$S^2_{sam} [0,00] < C [5,96]$	Sí
Plomo*	10	Aceptable	$S^2_{sam} [0,01] < C [5,69]$	Sí

*Trazabilidad NIST SRM 3112^a, 3108, 3128, 3103^a.

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	09 Septiembre 2014
Fecha límite de envío de resultados	10 Octubre 2014
Fecha informe parcial	17 Octubre 2014

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 al test de Homogeneidad.

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:

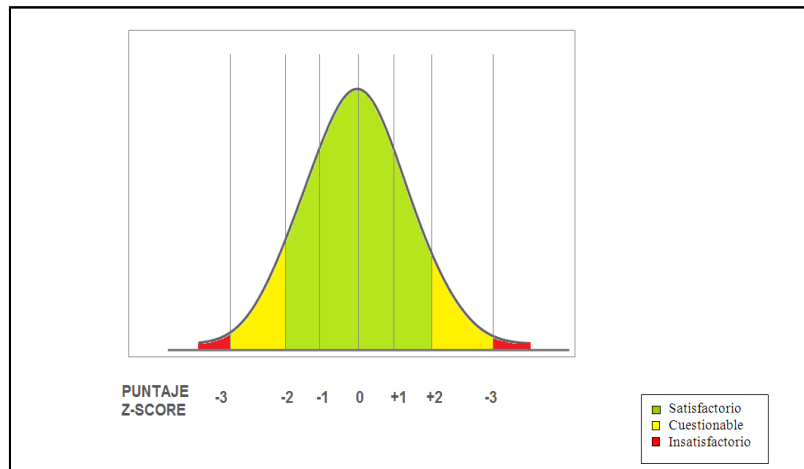


Figura1. Valor de z-score y criterios de aceptabilidad

$[Z] \leq 2$: es decir, entre -2, 00 y +2,00 el desempeño es *SATISFACTORIO*

$2 < [Z] < 3$: entre -2,01 y < -2,99 y; entre +2,01 y < +2,99 el desempeño es *CUESTIONABLE*

$[Z] \geq 3$: el resultado del laboratorio es *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 la tabla N° 3, 4, 5,6 que se encuentran en anexos.

De los 18 laboratorios adscritos, el 89% envió resultados a través del portal PEEC. Dos laboratorios no enviaron 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, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3113B, EPA 200.9 y Método *in-house*. Dentro de las técnicas informadas se encuentra la espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros 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, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3113B y parte 3111, AOAC 965.37, EPA 200.9 y método "*in-house*". Como técnica utilizada se menciona espectroscopia de absorción atómica con horno grafito y espectroscopia 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, el *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.

Plomo (Pb):

Respecto de los Métodos de Referencia informados, se indica el uso del Manual SISS, método de ensayo ME-18-2007. Como también el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* parte 3113 B y 3111, EPA 200.9, AOAC 965.37 y Método "*In House*". 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 (ver Tabla N°2).

Tabla N°2: Resumen análisis estadístico muestra

Parámetros	As	Cd	Cr	Pb
n (*)	13	14	11	14
Valor asignado por test de homogeneidad, µg/L	9,52	19,86	20,48	20,14
Incertidumbre, k=2, µg/L	0,07	0,21	0,001	0,20
Desviación estándar de la ronda, µg/L	3,069	5,731	5,883	5,800
N° anómalos	0	1	1	1

(*) n= N° participantes que enviaron resultados

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

Todos los laboratorios que reportaron resultados para Arsénico (13) obtuvieron un desempeño satisfactorio.

Trece (13) laboratorios que reportaron resultados para Cadmio, de un total de 14, obtuvieron un desempeño satisfactorio. Sólo un (1) laboratorio obtuvo evaluación de desempeño cuestionable.

Nueve (9) laboratorios que reportaron resultados para Cromo, de un total de 11, obtuvieron un desempeño satisfactorio. Un (1) laboratorio obtuvo evaluación de desempeño cuestionable y otro (1) con evaluación de desempeño no satisfactorio.

Doce (12) laboratorios que reportaron resultados para Plomo, de un total de 14, obtuvieron un desempeño satisfactorio. Un (1) laboratorio obtuvo evaluación de desempeño cuestionable y otro (1) con evaluación de desempeño no satisfactorio.

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) Dieciocho (18) 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.
- b) Para la evaluación de Arsénico se tuvo un 100% de desempeño satisfactorio, superando al 83% del año anterior.
- c) Para la evaluación de desempeño de Cadmio se obtuvo en esta ronda un 92,9% de resultados satisfactorios.
- d) Para la evaluación de Cromo se obtuvo un mayor porcentaje de resultados satisfactorios (85,7%), respecto del año anterior (58%).
- e) Para la evaluación de Plomo se obtuvo un incremento en el porcentaje de desempeño satisfactorio (85,7%), respecto del año anterior (58%).
- 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 no satisfactorio.
- g) La versión final de este informe se publicará en www.ispch.cl.

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. NCh-ISO 17043-2011, Evaluación de la conformidad – requisitos generales para los ensayos de aptitud.

12. ANEXOS

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

Código Laboratorio	Resultados µg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0855	5,38	-1,35	S	SMEW & W 3113 B
QAMA0967	5,86	-1,19	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0971	7,00	-0,82	S	METODO "IN HOUSE"
QAMA0815	8,33	-0,39	S	METODO "IN HOUSE"
QAMA0825	9,00	-0,17	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0917	9,20	-0,10	S	METODO "IN HOUSE"
QAMA0793	9,60	0,03	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0827	9,60	0,03	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0915	10,42	0,29	S	EPA 200.9
QAMA0809	10,49	0,32	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0883	11,00	0,48	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0811	11,49	0,64	S	MANUAL SISS ME-12-2007
QAMA0807	11,50	0,65	S	MANUAL SISS ME-12-2007
Valor asignado	9,52			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

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

Código Laboratorio	Resultados µg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0855	7,07	-2,23	C	SMEW&W 3113 B
QAMA0921	11,52	-1,46	S	AOAC 965.37
QAMA0883	15,00	-0,85	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0827	17,00	-0,50	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0967	17,00	-0,50	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0793	18,00	-0,32	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0971	18,00	-0,32	S	METODO "IN HOUSE"
QAMA0915	19,10	-0,13	S	EPA 200.9
QAMA0807	19,80	-0,01	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0917	19,80	-0,01	S	METODO "IN HOUSE"
QAMA0815	20,60	0,13	S	SMEW&W 3111
QAMA0825	21,00	0,20	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0811	21,60	0,30	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0809	22,95	0,54	S	MANUAL SISS ME-13-2007
Valor asignado	19,86			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

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

Código Laboratorio	Resultados µg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0825	15,00	-0,93	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0921	16,62	-0,66	S	AOAC 965.37
QAMA0811	17,25	-0,55	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0809	17,45	-0,52	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0967	18,30	-0,37	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0973	19,53	-0,16	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0807	20,00	-0,08	S	MANUAL SISS ME-05-2007
QAMA0917	24,80	0,73	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0971	30,30	1,67	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0915	34,90	2,45	C	EPA 200.9
QAMA0855	122,00	17,26	I	SMEW&W 3111
Valor asignado	20,48			

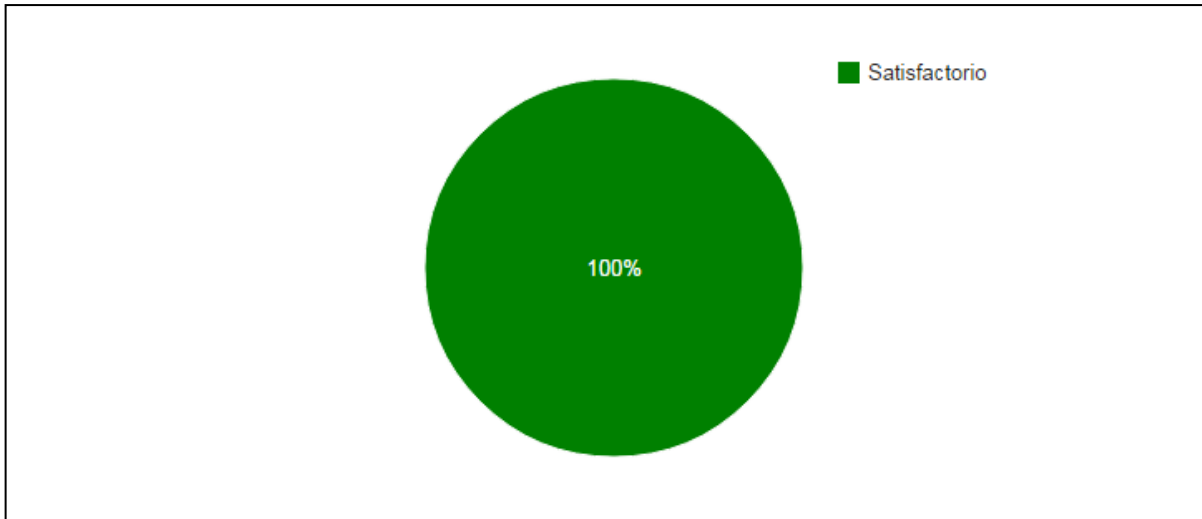
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

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

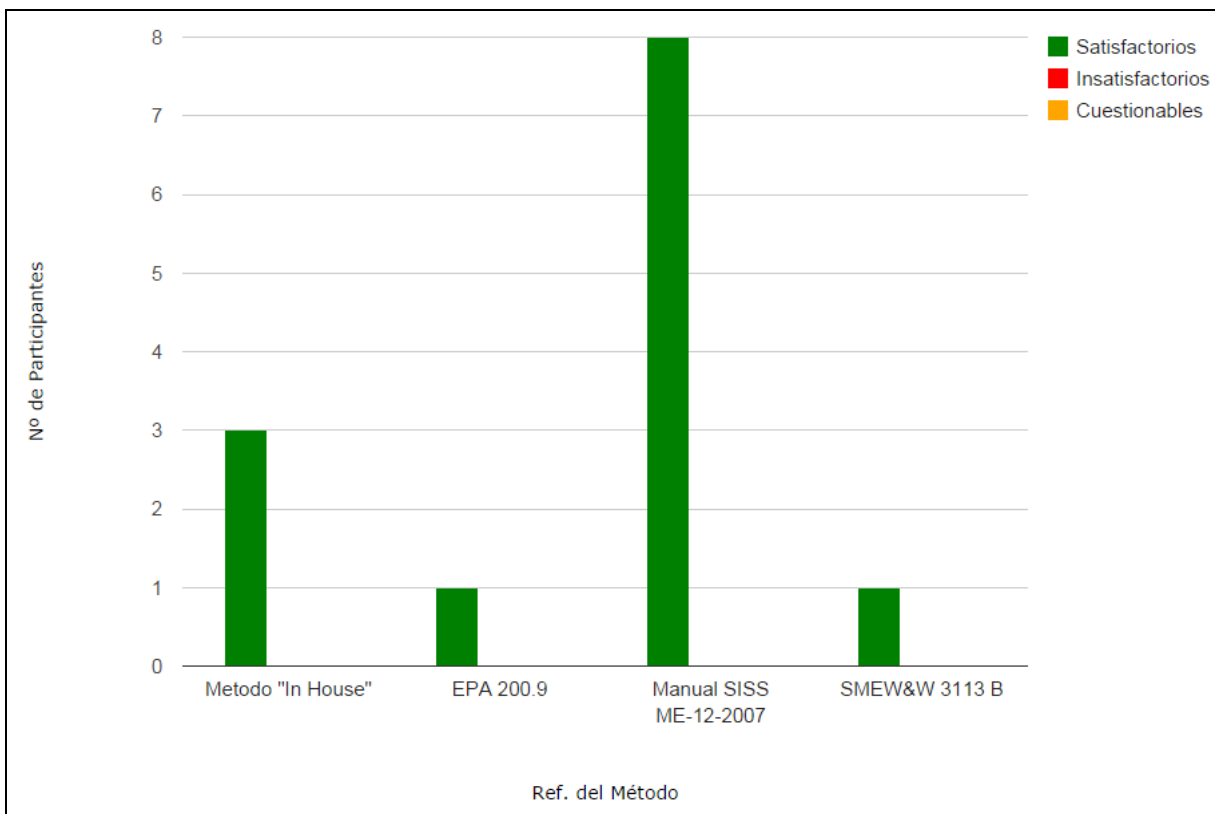
Código Laboratorio	Resultados µg/L	Z-score	E	Ref. del Método
QAMA0967	13,00	-1,23	S	MANUAL SISS ME-18-2007
QAMA0855	16,05	-0,71	S	SMEW&W 3113 B
QAMA0915	18,06	-0,36	S	EPA 200.9
QAMA0917	18,70	-0,25	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0807	18,80	-0,23	S	MANUAL SISS ME-18-2007
QAMA0973	18,86	-0,22	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0793	19,20	-0,16	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0825	21,00	0,15	S	MANUAL SISS ME-18-2007
QAMA0811	21,40	0,22	S	MANUAL SISS ME-18-2007
QAMA0971	22,00	0,32	S	MÉTODO "IN HOUSE"
QAMA0809	24,80	0,8	S	MANUAL SISS ME-13-2007
QAMA0921	28,07	1,37	S	AOAC 965.37
QAMA0815	34,50	2,48	C	SMEW&W 3111
QAMA0883	120,00	17,22	I	MANUAL SISS ME-18-2007
Valor asignado	20,14			

Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

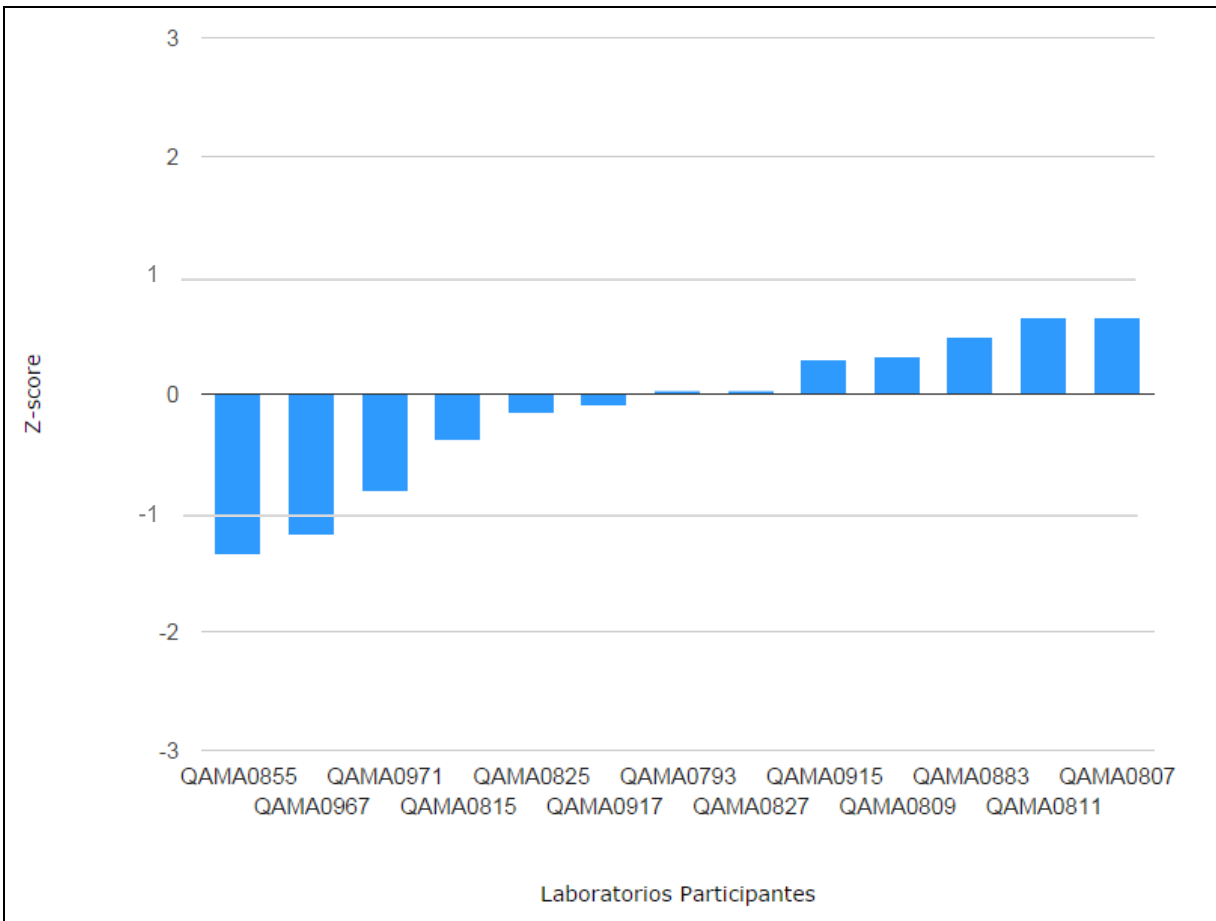
Gráfica N° 1 a) Evaluación de desempeño para Arsénico



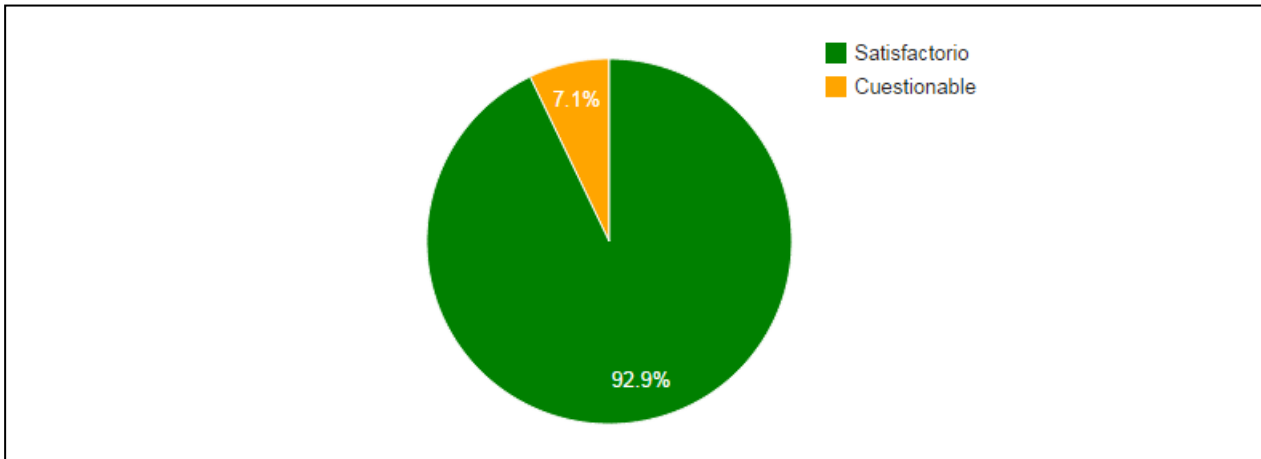
Gráfica N° 1 b) Evaluación de desempeño para Arsénico según método



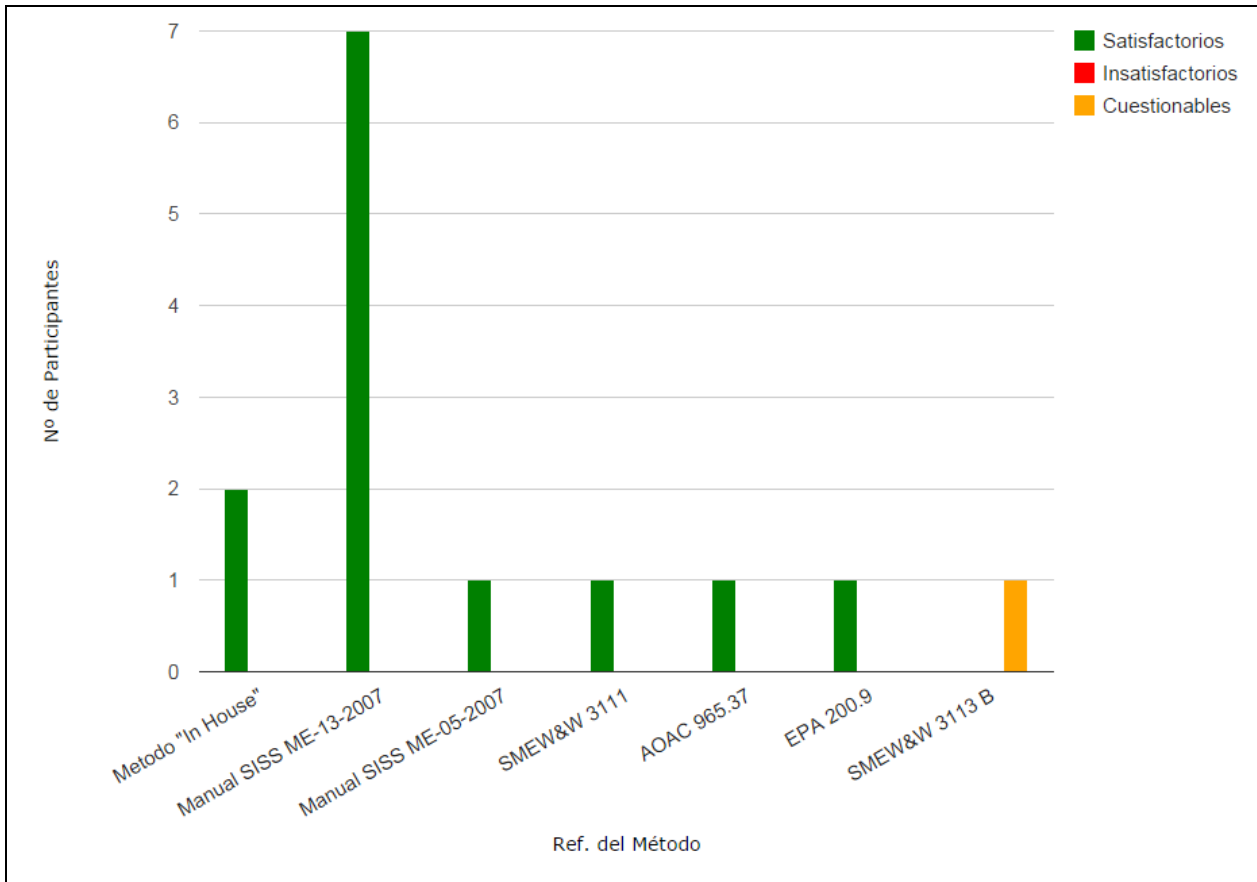
Gráfica N° 1 c) Distribución Z-score para Arsénico



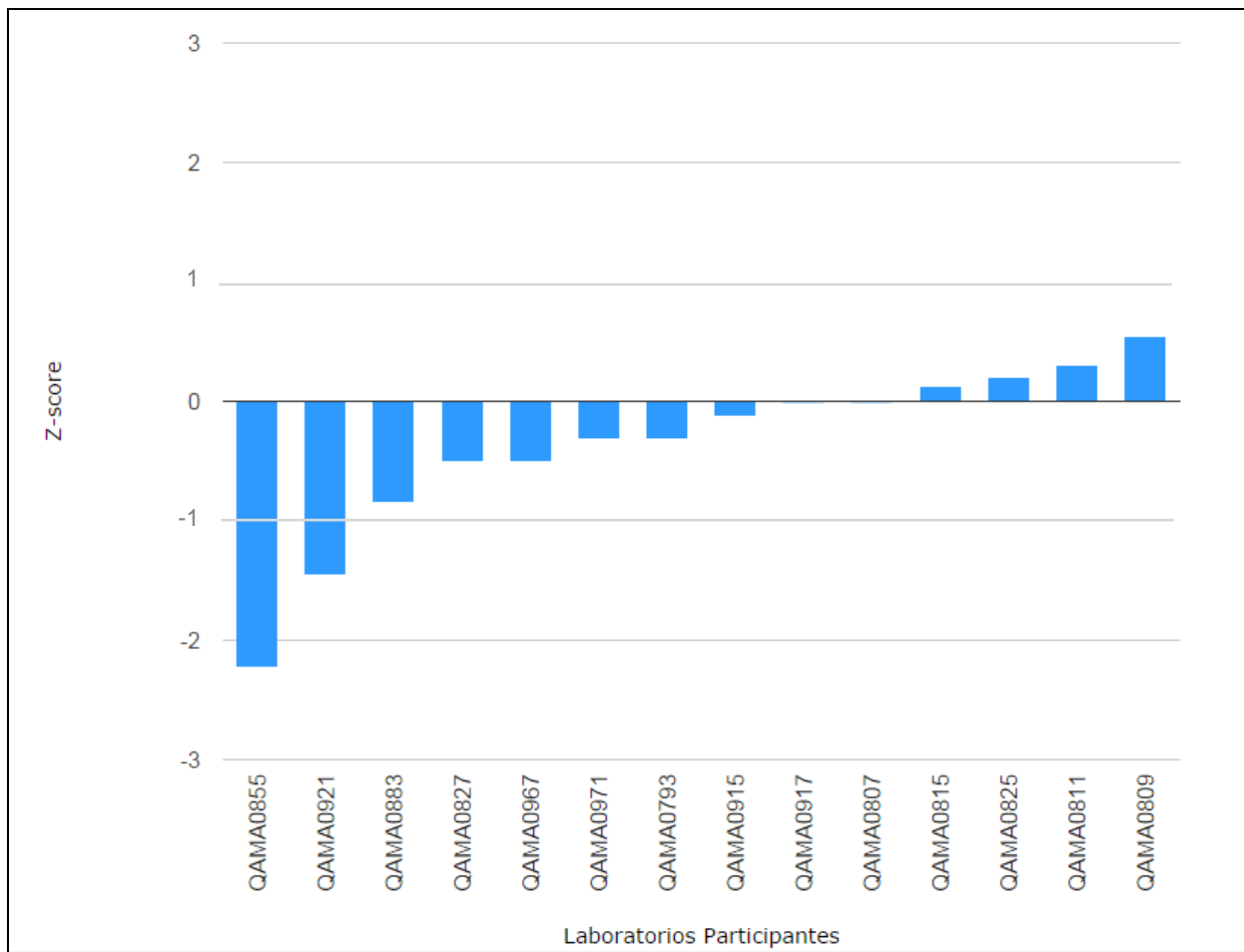
Gráfica N° 2 a) Evaluación de desempeño para Cadmio



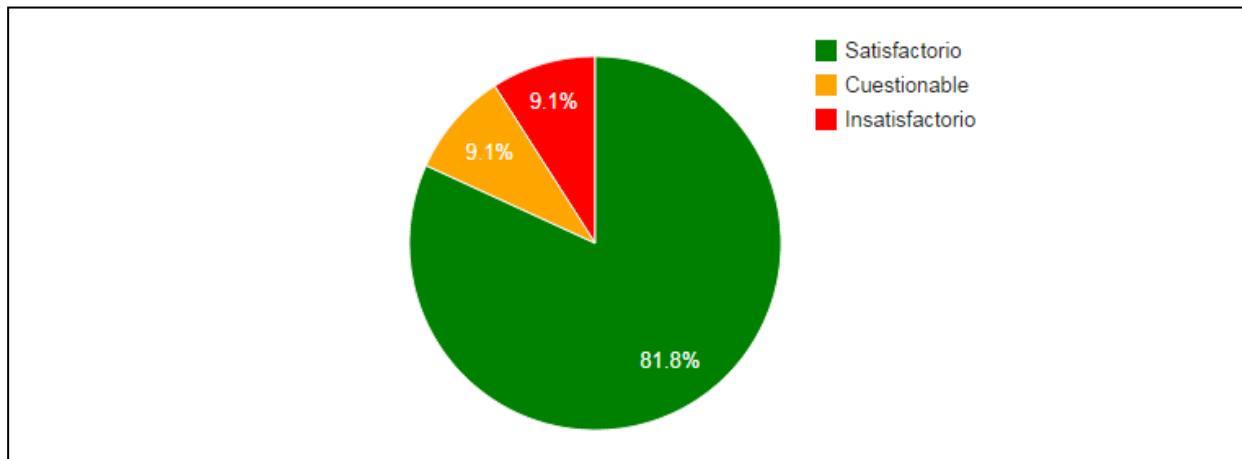
Gráfica N° 2 b) Evaluación de desempeño para Cadmio según método



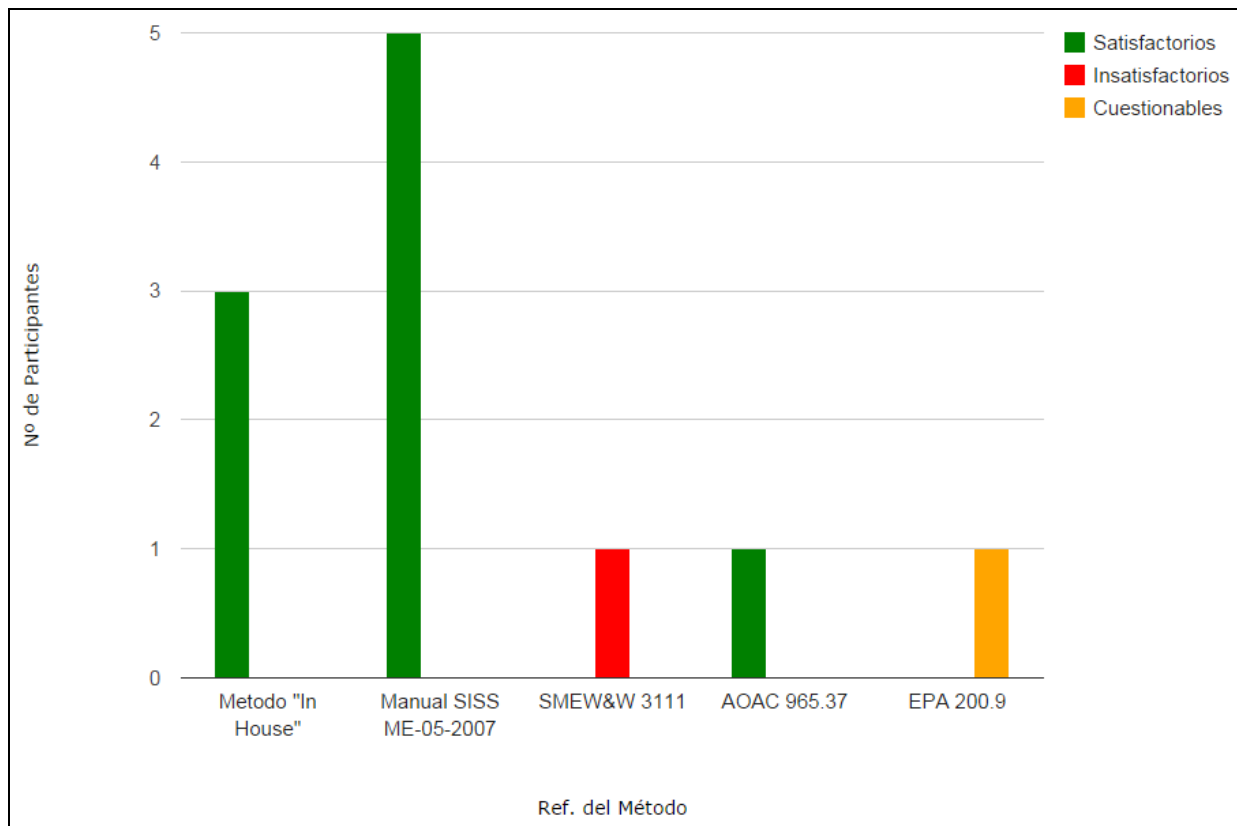
Gráfica N° 2 c) Distribución Z-score para Cadmio



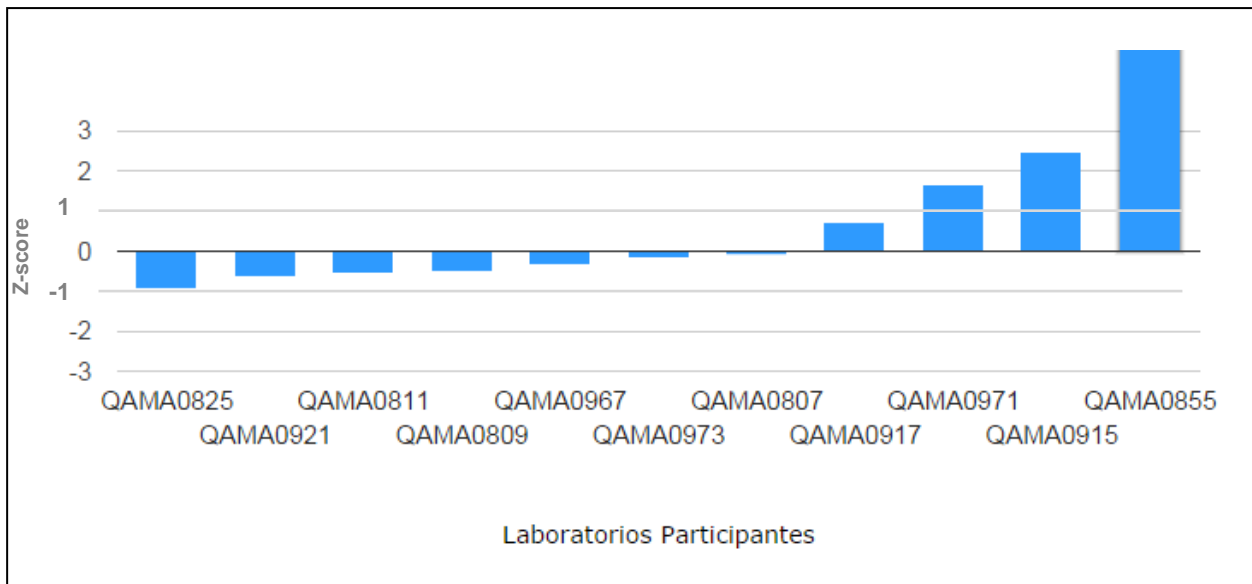
Gráfica N° 3 a) Evaluación de desempeño para Cromo



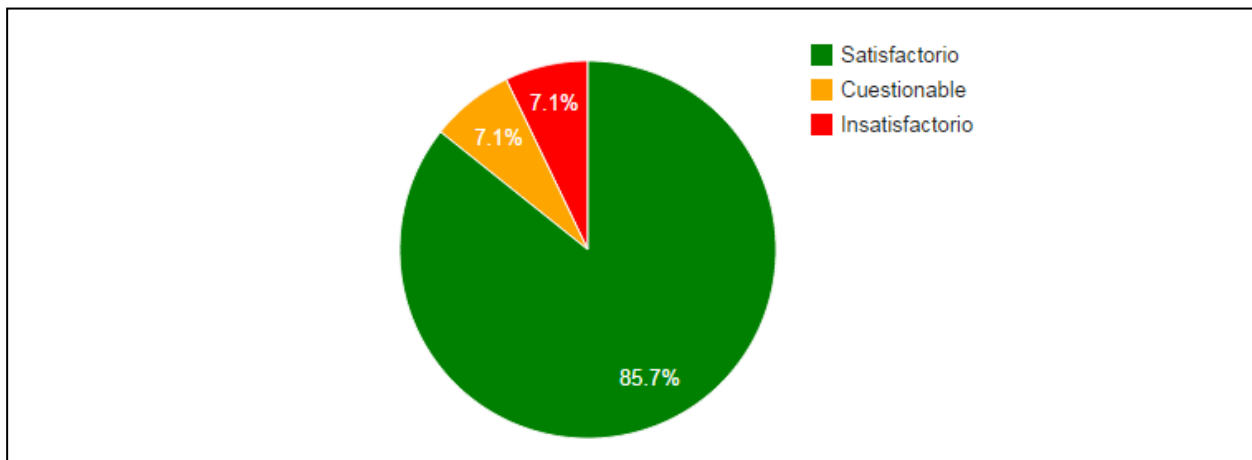
Gráfica N° 3 b) Evaluación de desempeño para Cromo según método



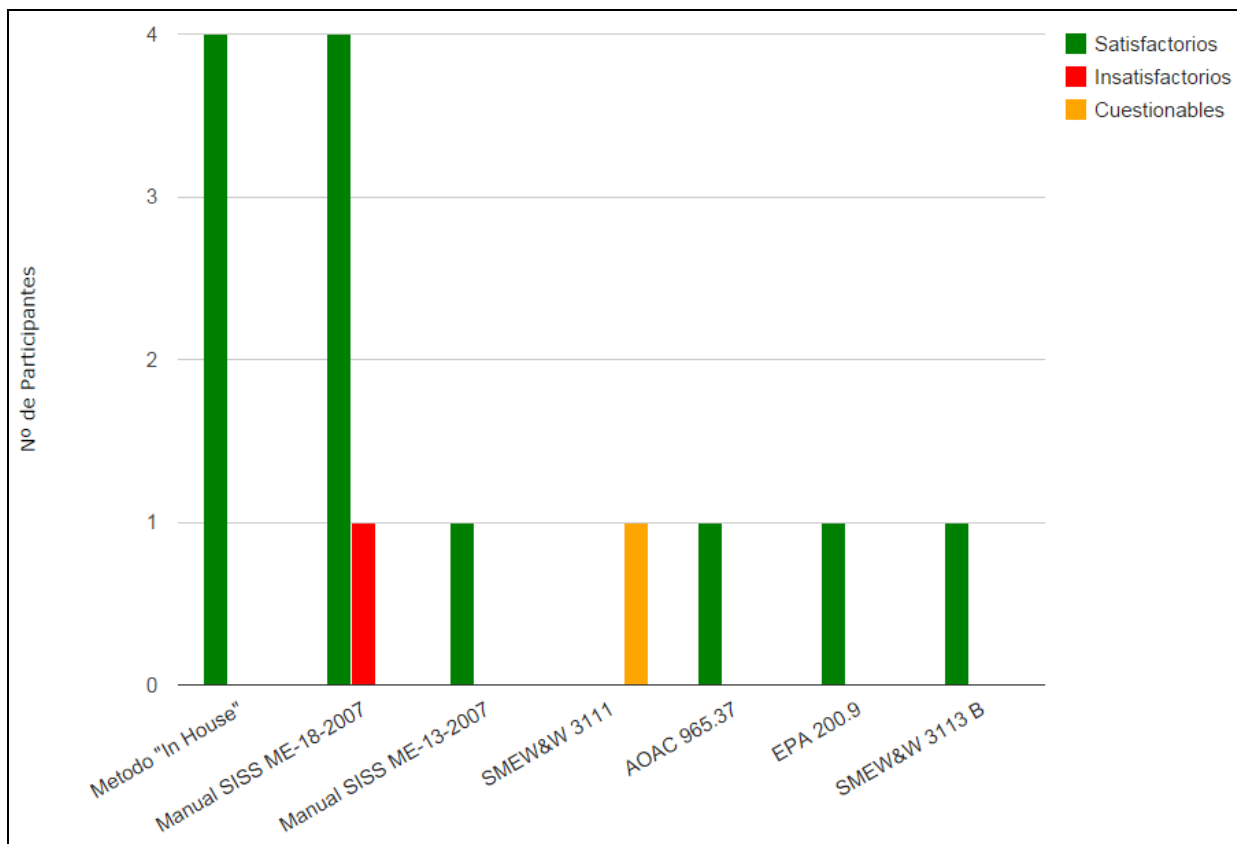
Gráfica N° 3 c) Distribución Z-score para Cromo



Gráfica N° 4 a) Evaluación de desempeño para Plomo



Gráfica N° 4 b) Evaluación de desempeño para Plomo según método



Gráfica N° 4 c) Distribución Z-score para Plomo

