

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

SUBPROGRAMA ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS: ARSÉNICO, CADMIO Y MERCURIO

SUBPROGRAMA ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS:
ARSÉNICO, CADMIO Y MERCURIO

INSTITUTO DE SALUD PÚBLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SUBDEPARTAMENTO DE METROLOGÍA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
SECCIÓN METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS
UNIDAD DE COORDINACIÓN DE ENSAYOS DE APTITUD.

Av. Marathon 1000, Ñuñoa. Santiago. Chile.
Código Postal 7780050.

www.ispch.cl

Coordinador(S) Ensayos de Aptitud, PEEC Salud Ambiental:

Mg. Karina González Navea

Autorizado por:

Jefe Departamento Salud Ambiental
Dra. Isel Cortés Nodarse.

Informe Ronda -Año: SP1-2018

Fecha: 12/12/2018

Versión N°: 0

Contacto:

Oficina de Informaciones, Reclamos y Sugerencias (OIRS)

Lunes a Jueves de 08:00 a 17:30 horas

Viernes de 08:00 a 16:30 horas

Fono: +56 2 25755600 – +56 2 25755601

<http://www.ispch.cl/oirs/>

RG-03-IT-751.01-002 V1



SUBPROGRAMA ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS: ARSÉNICO, CADMIO Y MERCURIO

CONTENIDO

1. LISTA DE PARTICIPANTES	3
2. RESPONSABLES	3
3. INTRODUCCIÓN	3
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
AQUAGESTION	PUERTO VARAS
CESMEC S.A. SEDE CONCEPCIÓN	CONCEPCIÓN
CESMEC S.A. SEDE IQUIQUE	IQUIQUE
CESMEC S.A. SEDE SANTIAGO	SANTIAGO
CORTHORN QUALITY CHILE S.A.	HUECHURABA
GCL, GESTIÓN DE CALIDAD Y LABORATORIO	VITACURA
LABORATORIO CALIDAD E INOCUIDAD ALIMENTARIA	OSORNO
LABORATORIO CTS DE SGS CHILE SEDE SANTIAGO	PUDAHUEL
LABORATORIO DE ALIMENTOS-UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE	VALDIVIA
LABORATORIO SALUD AMBIENTAL ANTOFAGASTA	ANTOFAGASTA
QUALITY TRUST LABS	ÑUÑO A
SOCIEDAD PESQUERA LANDES S.A.	TALCAHUANO
VIAMED TECHNICAL LABORATORY S.A.	ÑUÑO A

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Mg. Karina González Navea – Coordinador(S) Ensayos de Aptitud.

Colaboradores:

- Tec. Gabriel Zambrano Muñoz (Preparación de cajas y etiquetado, preparación y embalaje de ítemes de ensayo).
- Ing. Marcelo Soto Varas (Revisión Informe)
- Mg. Soraya Sandoval Riquelme (Revisión Informe)

3. INTRODUCCIÓN

El presente informe corresponde a la evaluación del ensayo de intercomparación del Subprograma “Análisis de Metales en Productos Hidrobiológicos”. Este ensayo corresponde a la cuantificación de metales en harina de pescado, material elaborado por el Área Química Metrológica de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile, y corresponde a una herramienta utilizada para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en laboratorios de ensayos que realizan análisis de productos hidrobiológicos. Esta ronda de ensayos de aptitud tipo interlaboratorio de participación simultánea es realizada por el ISP desde el año 2016 para satisfacer los requerimientos de SERNAPESCA.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El ítem de ensayo enviado contiene aproximadamente 35 a 50 gramos de matriz de harina de pescado para determinación cuantitativa de metales, de los analitos tales como Arsénico, Cadmio y Mercurio (en este último caso la participación del laboratorio es optativa conforme su capacidad analítica) envasada en frasco de vidrio ámbar previamente esterilizado, sellado, etiquetado y codificado.

El material de ensayo para análisis de metales en productos hidrobiológicos correspondió a un material preparado y caracterizado por el área Química Metrológica del Instituto de Salud Pública de Chile.

La evaluación de homogeneidad del ítem de ensayo preparado fue analizada en duplicado, 10 muestras obtenidas aleatoriamente utilizando la siguiente metodología:

Tabla N° 1:

Metodologías de análisis

Analito	Método
Arsénico	<i>Analysis of Foods for As, Cd, Cr, Hg and Pb by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Current Method CFSAN/ORS/DBC/CHCB April 25.2011.</i>
Cadmio	<i>Analysis of Foods for As, Cd, Cr, Hg and Pb by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Current Method CFSAN/ORS/DBC/CHCB April 25.2011.</i>

La evaluación de homogeneidad está basada en 2006 IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 78, 145-196. Ítem 3.11.1

Tabla N°2:

Resultados Test de Homogeneidad

Componente/Analito	n	Criterio Aceptabilidad	Resultado Test
Arsénico	10	$S^2_{sam} [0,0310] < C [0,07]$	Aceptable
Cadmio	10	$S^2_{sam} [0,0002] < C [0,0015]$	Aceptable

n: número de muestras ensayadas en duplicado

La evaluación de estabilidad está basada en función de la Norma ISO 13528:2015 (E).
Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

Tabla N°3:

Resultados Test de Estabilidad

Componente/Analito	n	Criterio Aceptabilidad	Resultado Test
Arsénic	3	$ X-Y ^* < 0,3 \times S_{pt}^{**}$	Aceptable

n: número de muestras ensayadas en duplicado * $|X-Y|=0,08$ ** $S_{pt}=0,16$

El resultado del test de homogeneidad y estabilidad realizado a los ítems de ensayo demostró que el material es estable y homogéneo para los fines previstos

Tabla N° 4:

Valor Asignado para la evaluación de desempeño de la ronda se estableció según valor de referencia entregado a través del test de homogeneidad

Componente/Analito	Valor Asignado (mg/kg) U(k=2) (mg/kg)	U(k=2) (mg/kg)	Trazabilidad
Arsénico	4,11	0,17	Trazable a NIST SRM® 3103a
Cadmio	0,52	0,01	Trazable a NIST SRM® 3108

Considere que los valores asignados para Arsénico y Cadmio según valor de referencia entregados por el Área Química Metrológica se encuentran en mg/kg. Así también los resultados reportados por los participantes y el análisis estadístico de los datos fueron realizados en unidades de mg/kg. Para la evaluación del analito Mercurio, se consideró la asignación de valor por consenso de los participantes de la ronda y fueron realizados en unidades de mg/kg.

Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipulación e indicaciones prácticas de seguridad a tomar en cuenta, durante el desarrollo del ensayo. Se recomendó a los participantes el uso de métodos y técnicas analíticas rutinarias del laboratorio.

5. CRONOGRAMA

Envío de material de ensayo

28/ agosto / 2018

Fecha límite de envío de resultados de los laboratorios participantes (Plazo de respuesta)

26 / septiembre / 2018

Fecha publicación informe parcial en Portal PEEC

23 / octubre / 2018

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.

El análisis estadístico se basó en la Robusta de los participantes con modelación de Kernel.

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

Para el desempeño de los resultados de los participantes, los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera:

$$z = \frac{X - x}{\hat{\sigma}}$$

Donde;

z: Valor z, z-score

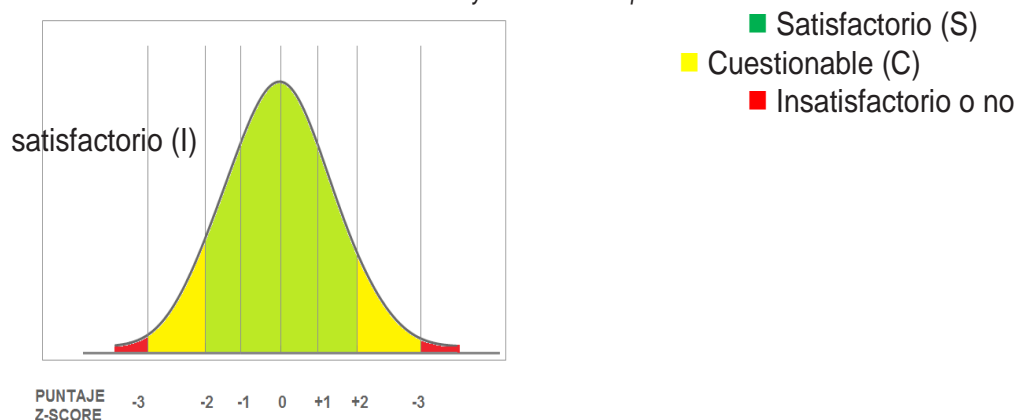
x: Resultado del participante

X: Valor asignado

$\hat{\sigma}$: Desviación estándar de la evaluación de aptitud

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**
- $|z| > 3$: el resultado del laboratorio es **INSATISFACTORIO**, es decir, no satisfactorio.

Para fines de conservar la confidencialidad de los resultados y la evaluación de desempeño de los participantes, estos son reportados en el informe con el código CIL (Código de Identificación del Laboratorio), por lo cual el participante deberá ubicarse en las tablas y gráficas de acuerdo al código CIL asignado a su laboratorio para el año correspondiente de la presente ronda.

7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES

7.1.- Datos

Los resultados enviados por los participantes para los diferentes análisis se presentan en las tablas N° 7, N° 8 y N° 9 (ver anexo). De los 14 laboratorios adscritos, el 100 % enviaron resultados de al menos un parámetro (análisis).

Se solicitó a los laboratorios reportar sus resultados con 2 cifras significativas para los análisis Arsénico, Cadmio y Mercurio.

7.2.- Técnicas y métodos

Respecto de los métodos informados por los laboratorios que fueron utilizados para la determinación de los análisis se puede comentar que:

- Para determinación de Arsénico utilizan los métodos AOAC 930.15, NCh 3140:2008, este último fue el más utilizado y con mayor satisfactoriedad.
- Para determinación de Cadmio utilizan los métodos AOAC 930,15, NCh2638:2001, siendo esta última la más utilizada con mayor satisfactoriedad.
- Para determinación de Mercurio los laboratorios utilizan como referencia de la NCh 2667, basado en ICP-MS la utiliza el 87,5% y el 12,5% basado en AA-generación de hidruros (HG).

8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

En relación a la recopilación y al análisis de datos, la evaluación estadística reportó los siguientes resultados:

Tabla N° 5:

Resumen análisis estadístico para la evaluación de desempeño

Parámetros	Arsénico (mg/kg)	Cadmio (mg/kg)	Mercurio (mg/kg)
n	10	14	8
Valor asignado (X)	4,11	0,52	0,06
$\hat{\sigma}$	0,53158	0,09181	0,01466
N° anómalos	3	1	1

En relación a los datos de la tabla N° 5, para fines de la evaluación de desempeño para el(los) analito(s) el valor asignado fue establecido por el valor de referencia proveniente del test de homogeneidad para los analitos Arsénico y Cadmio, para el analito Mercurio fue por el valor de consenso de los participantes y la desviación estándar del ensayo de aptitud por Horwitz.

Tabla N° 6:

Resumen análisis estadístico robusto de la ronda por analito

Parámetro Analito	Media (mg/kg)	Media Robusta (mg/kg)	Mediana (mg/kg)	MAD (mg/kg)	MADe (mg/kg)
Arsénico(As)	3,5454	3,6896	4,4260	0,27950	0,41438
Cadmio(Cd)	0,5130	0,4521	0,4700	0,05950	0,08821
Mercurio	0,0635	0,0393	0,0350	0,00600	0,00889

MAD: Desviación absoluta media, Mediana del valor absoluto de todas las desviaciones o mediana de las diferencias absolutas.

MADe: Desviación estándar de consenso.

En las tablas N°7, N°8 y N°9, se resumen los resultados reportados por cada participante y los z-score alcanzados.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

La evaluación de desempeño se estableció a través de z-score calculado con el valor asignado y la desviación estándar indicada en la table N° 5 del presente informe. El valor asignado para analito Arsénico y Cadmio corresponde al valor de referencia proveniente del test de homogeneidad y para el analito Mercurio se utilizó el método estadístico robusto, valor de consenso de los participantes. La desviación estándar del ensayo de aptitud se determinó por Horwitz.

La calificación de z-score alcanzada y evaluación de desempeño respecto de la evaluación de análisis de metales en productos hidrobiológicos, se puede observar en las tablas N°7, 8 y 9 (ver anexo).

Los gráficos circulares de la evaluación de desempeño global por cada analito, la evaluación de desempeño de cada analito versus método de referencia informado por los participantes y distribución de z-score se presentan en anexos numerados desde gráfica N° 1 a12.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) De un total de 14 laboratorios adscrito para esta ronda, el 100% envió resultados al menos para un parámetro.
- b) El 100% de los laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Cadmio, el 71,4% de los participantes envió resultados para el analito Arsénico y un 57,1% para analito Mercurio.
- c) Para el análisis estadístico del analito Arsénico se presentaron 3 datos anómalos, para los otros 2 analitos solo un dato anómalo.
- d) Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Arsénico ha aumentado al 70% de satisfactoriedad respecto del 36,4% del año anterior, así también, se presentó una disminución de los porcentajes de desempeños insatisfactorios y cuestionables (20% y 10% respectivamente).
- e) En relación al PEEC del año anterior se presentó un 90,9% de satisfacción y un 9,1% de insatisfactorio para el analito Cadmio, sin embargo, este año se obtuvo un 85,7% de desempeño satisfactorio con un 7,1% de desempeño insatisfactorio y se evidencia un pequeño aumento de laboratorios con desempeño cuestionable que corresponde al otro 7,1%.
- f) Respecto al analito Mercurio este año los participantes obtuvieron un 62,5% de desempeño satisfactorio, menor al del año 2107 (75%) y un aumento en desempeños cuestionables en un 25%. Además se aprecia una disminución de laboratorios con desempeños insatisfactorios de un 25% (2017) a un 12,5% (2018).
- g) Se sugiere revisar datos, cálculos y unidades, como posible causa de desviación de resultados para laboratorios que cuenten con un z-score dentro del rango de cuestionables o insatisfactorios, así como también cuando se observen tendencias por defecto o exceso para determinado(s) analito(s). (cuando corresponda uno o el otro, o bien ambos).
- h) La versión autorizada del informe final se encuentra publicada en página web institucional: www.ispch.cl

11. REFERENCIAS

1. *ISO 13528:2015 (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. *The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp. 145-196.*

12. ANEXOS

Tabla N° 7

Resultados de **Arsénico** reportados, valores de z-score y evaluación de desempeño.

CIL	Resultados (mg/kg)	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1501	4,590	0,90	S
QAMA1504	4,574	0,87	S
QAMA1505	4,301	0,36	S
QAMA1510	2,689	-2,67	C
QAMA1521	4,567	0,86	S
QAMA1522	4,550	0,83	S
QAMA1533	4,821	1,34	S
QAMA1541	3,727	-0,72	S
QAMA1552	0,050	-7,64	I
QAMA1604	1,585	-4,75	I

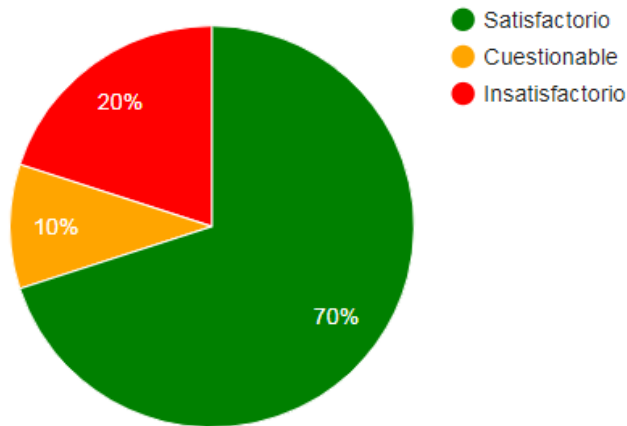
Tabla Nº8Resultados de **Cadmio** reportados, valores de z-score y evaluación de desempeño

CIL	Resultados (mg/kg)	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1501	0,490	-0,33	S
QAMA1504	0,726	2,24	C
QAMA1505	0,338	-1,98	S
QAMA1510	0,377	-1,56	S
QAMA1512	0,490	-0,33	S
QAMA1521	0,460	-0,65	S
QAMA1522	0,450	-0,76	S
QAMA1523	0,480	-0,44	S
QAMA1533	0,479	-0,45	S
QAMA1541	0,379	-1,54	S
QAMA1552	0,350	-1,85	S
QAMA1597	0,498	-0,24	S
QAMA1606	1,322	8,74	I
QAMA1604	0,343	-1,93	S

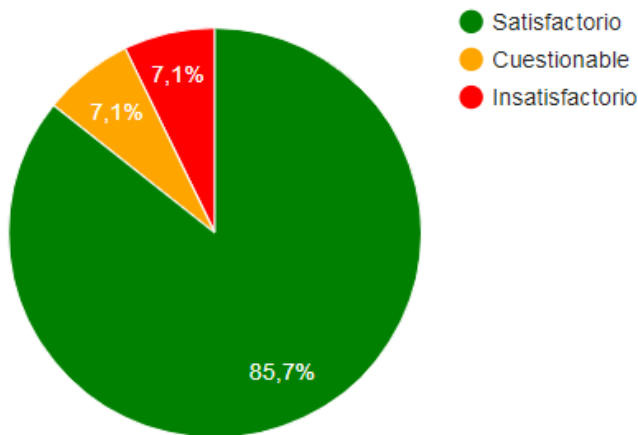
Tabla Nº9Resultados de **Mercurio** reportados, valores de z-score y evaluación de desempeño

CIL	Resultados (mg/kg)	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1504	0,038	-1,50	S
QAMA1505	0,022	-2,59	C
QAMA1510	0,061	0,07	S
QAMA1521	0,032	-1,91	S
QAMA1522	0,260	13,64	I
QAMA1533	0,027	-2,25	C
QAMA1541	0,037	-1,57	S
QAMA1597	0,031	-1,98	S

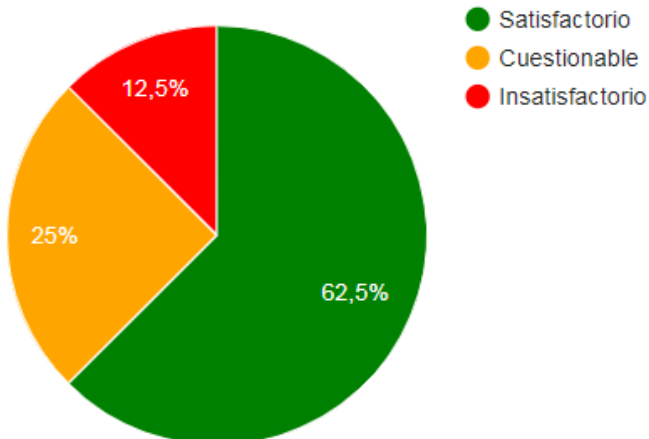
Grafica 1.-
Evaluación de desempeño de **Arsénico**



Grafica 2.-
Evaluación de desempeño de **Cadmio**

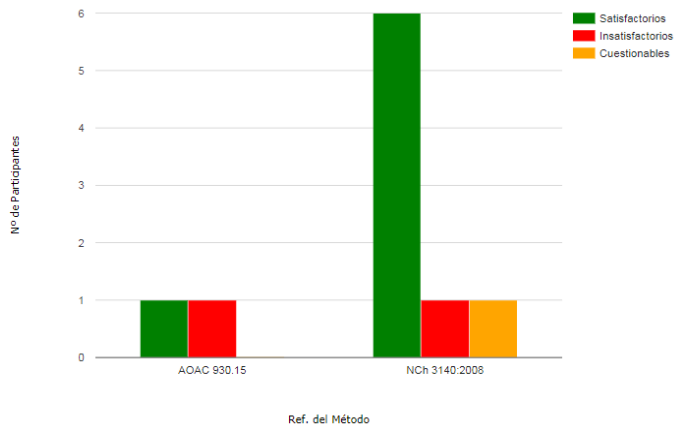


Grafica 3.-
Evaluación de desempeño de **Mercurio**



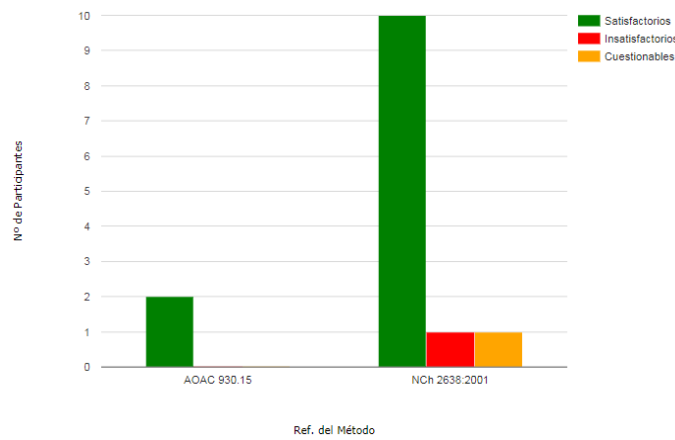
Gráfica N° 4.

Evaluación de desempeño según método utilizado por los laboratorios para determinación de Arsénico.



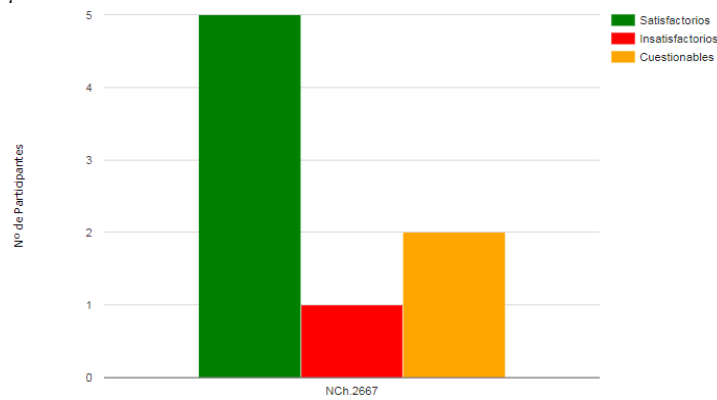
Gráfica N° 5.

Evaluación de desempeño según método utilizado por los laboratorios para determinación de Cadmio.



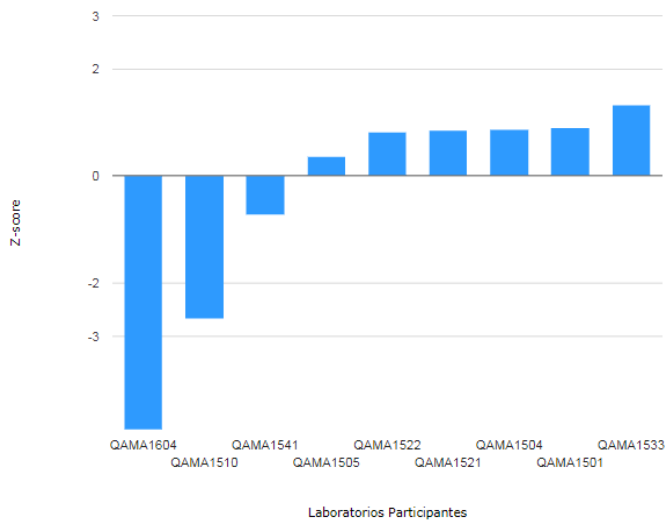
Gráfica N° 6.

Evaluación de desempeño según método utilizado por los laboratorios para determinación de Mercurio



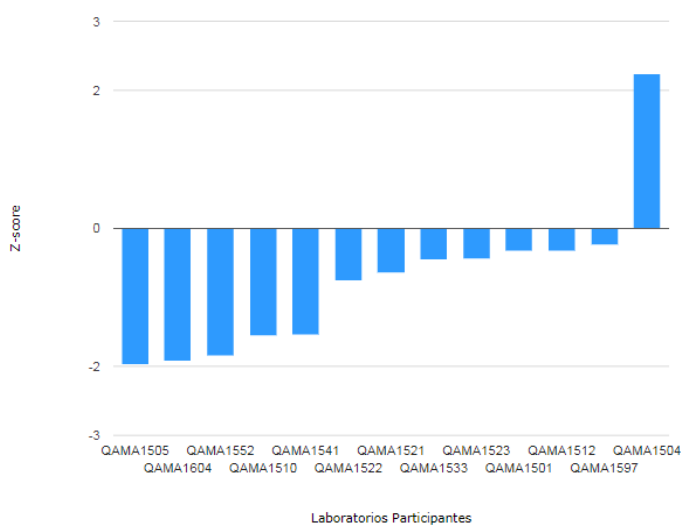
Gráfica N° 7.

Distribución de z-score para determinación de Arsénico.



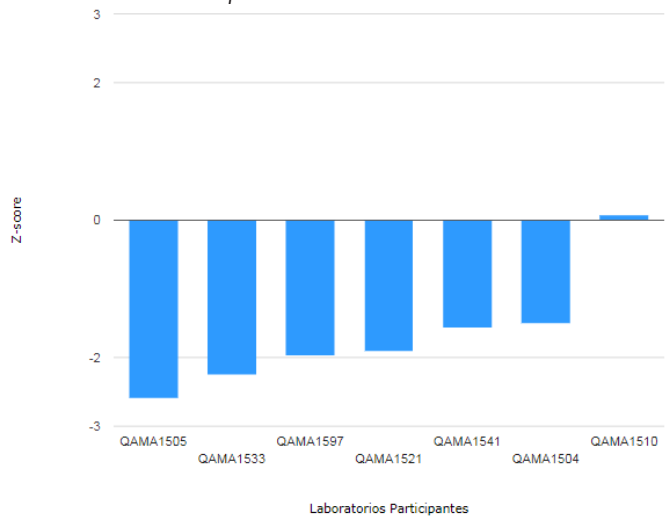
Gráfica N° 8.

Distribución de z-score para determinación de Cadmio



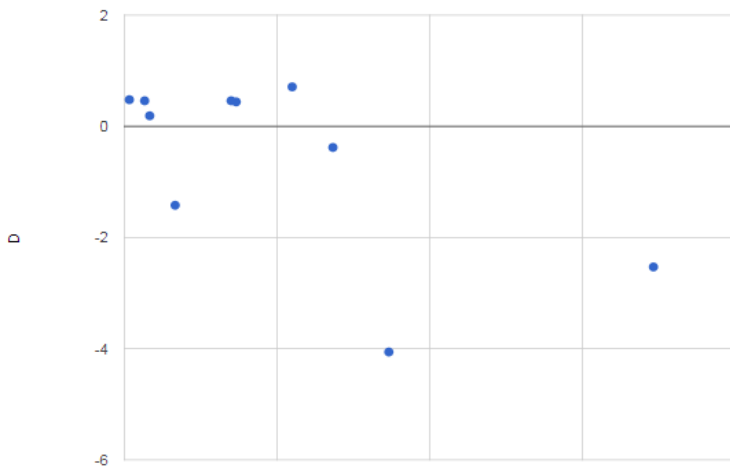
Gráfica N° 9.

Distribución de z-score para determinación de Mercurio



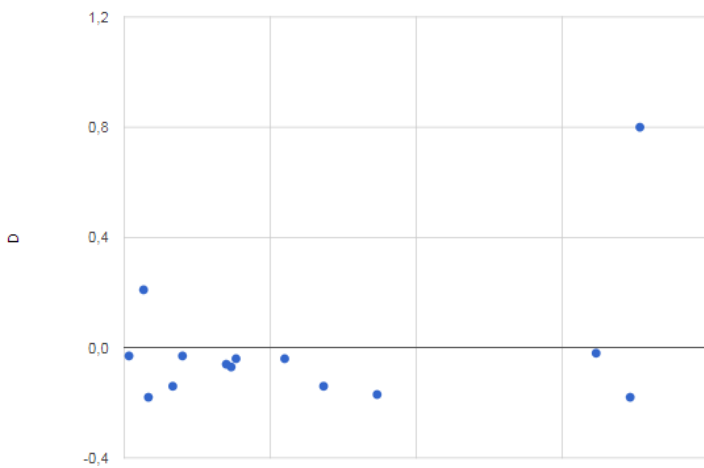
Gráfica N° 10.

Dispersión de datos para determinación de Arsénico



Gráfica N° 11

Dispersión de datos para determinación de Cadmio



Gráfica N° 12

Dispersión de datos para determinación de Mercurio

