



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

PROGRAMA METALES EN PRODUCTOS HIDROBIOLÓGICOS: SUBPROGRAMA DETERMINACIÓN DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS:

INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD | SALUD AMBIENTAL | CÓDIGO RONDA-AÑO: SP1-2019 VERSIÓN: 00



RG-03-IT-751.01-002.
Versión 2.
Fecha 15/07/2019

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 PEEC:

QF. María Natalia Gutiérrez Vargas

Autorizado por:

Jefe Departamento Salud Ambiental
Dra. Isel Cortés Nodarse.

Informe Ronda -Año: SP1-2019

Fecha: 16/12/2019

Versión N°: 00

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/>



PROGRAMA EVALUACIÓN EXTERNA DE LA CALIDAD SUBPROGRAMA DETERMINACIÓN DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS

CONTENIDO

1.	LISTA DE PARTICIPANTES.....	04
2.	RESPONSABLES.....	04
3.	INTRODUCCIÓN.....	04
4.	MATERIAL DE ENSAYO.....	05
5.	CRONOGRAMA.....	06
6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	06
7.	RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES.....	08
8.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS.....	08
9.	EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO.....	09
10.	COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.....	09
11.	REFERENCIAS.....	10
12.	ANEXOS.....	11

1. LISTADO DE PARTICIPANTES CONTENIDO

5M S.A.	TALCAHUANO
AQUAGESTION	PUERTO VARAS
BIOTECMAR SERVICIOS UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN	TALCAHUANO
CORTHORN QUALITY CHILE S.A.	HUECHURABA
GCL, GESTIÓN DE CALIDAD Y LABORATORIO	VITACURA
INTERTEK CALEB BRETT CHILE S.A. SEDE TALCAHUANO	TALCAHUANO
LABORATORIO AMBIENTAL SEREMI DE SALUD REGIÓN DE LA ARAUCANÍA	TEMUCO
LABORATORIO AMBIENTAL SEREMI DE SALUD REGIÓN ARICA Y PARINACOTA	ARICA
LABORATORIO ASISTEC, ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS, PUCV	VALPARAÍSO
LABORATORIO CTS DE SGS CHILE SEDE SANTIAGO	PUDAHUEL
LABORATORIO QUÍMICO SERENOR	IQUIQUE
LABORATORIO QUÍMICO Y MICROBIOLÓGICO WSS S.A	CONCEPCIÓN
VIAMED TECHNICAL LABORATORY S.A.	ÑUÑO A

2. RESPONSABLES

2.1. Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- Qf. María Natalia Gutiérrez Vargas – (Coordinación de Ensayos de Aptitud)

2.2. Colaboradores:

- Qco. Claudia Núñez Cepeda (Elaboración del Material de Referencia del ensayo de aptitud)
- Qco. Amb. Javier Vera Maldonado (Elaboración del Material de Referencia del ensayo de aptitud)
- Tec. Gabriel Zambrano Muñoz (Preparación, embalaje y etiquetado de ítemes de ensayo)
- Ing. Karina González Navea (Revisión Informe)
- Ing. Marcelo Soto Varas (Revisión Informe y aprobación Informe Preliminar)

3. INTRODUCCIÓN

El presente informe corresponde a la evaluación del ensayo de intercomparación del Subprograma "DETERMINACIÓN DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS". Este ensayo corresponde a la cuantificación de metales en harina de pescado, de un material elaborado por el Área de Química Inorgánica Metrológica y corresponde a una herramienta utilizada para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en laboratorios de ensayos que realizan análisis de metales en productos hidrobiológicos. Esta ronda de ensayo de aptitud de tipo interlaboratorio de participación simultánea es realizada por el ISP desde el año 2015 para satisfacer los requerimientos de los Laboratorios reconocidos por SERNAPESCA.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El ítem de ensayo enviado contiene aproximadamente 35 gramos de harina de pescado para determinación cuantitativa de los analitos Arsénico, Cadmio y Mercurio, contenida en un envase de vidrio ámbar previamente acondicionado, sellado, etiquetado y codificado.

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

La evaluación de homogeneidad para los analitos Arsénico y Cadmio fue obtenida del análisis de 10 muestras aleatoriamente seleccionadas y analizadas en duplicado, las cuales fueron determinadas de acuerdo a las siguientes metodologías descritas en la Tabla N°1:

Tabla N° 1
Metodologías de análisis

Componente/analito	Método
Arsénico	Referencia: Método de Ensayo para determinación de metales pesados en hidrobiológicos por ICP-MS
Cadmio	Referencia: Método de Ensayo para determinación de metales pesados en hidrobiológicos por ICP-MS

Tabla N° 2
Resultados evaluación de homogeneidad

Componente/analito	n	Criterio aceptabilidad	Resultado test
Arsénico	10	$Ss (0,148) < 0,3 \times \sigma_{pt} (0,3 \times 0,519)$	Aceptable
Cadmio	10	$Ss (0,006) < 0,3 \times \sigma_{pt} (0,3 \times 0,089)$	Aceptable

n: número de muestras ensayadas en duplicado

La evaluación de estabilidad está basada en los criterios establecidos en la ISO 13528.

Tabla N°3:
Resultados Test de Estabilidad

Componente/analito	n	Criterio aceptabilidad	Resultado test
Arsénico	10	$ X-Y (0,14) \leq 0,3 \sigma_{pt} (0,16)$	Aceptable
Cadmio	10	$ X-Y (0,026) \leq 0,3 \sigma_{pt} (0,027)$	Aceptable

n: número de muestras ensayadas en duplicado

Los resultados para los Test de homogeneidad y estabilidad realizado a los ítemes de ensayo, entregó los siguientes resultados demostrando que el material es estable para los fines previstos

Tabla N°4 a:

Valor Asignado para la evaluación de desempeño de la ronda para los analitos Arsénico y Cadmio se estableció según Valor de Homogeneidad.

Componente/Analito	Valor Asignado (mg/Kg) $\pm U_{(k=2)}$ (mg/Kg)	Trazabilidad
Arsénico	3,49 \pm 0,30	DORM-4 / MRC 3103A NIST
Cadmio	0,426 \pm 0,013	DORM-4 / MRC 3108 NIST

Tabla N°4 b:

Valor Asignado para la evaluación de desempeño de la ronda del analito Mercurio se estableció según Valor de Consenso de los participantes.

Componente/Analito	Valor Asignado (mg/Kg)	Trazabilidad
Mercurio	0,053	No aplica

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

- 5.1. **Envío de material de ensayo**
08 / 10 / 2019
- 5.2. **Fecha límite de envío de resultados de los laboratorios participantes (Plazo de respuesta)**
30 / 10 / 2019
- 5.3. **Fecha publicación informe parcial en Portal PEEC**
22 / 11 / 2019

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.

Para los analitos Arsénico y Cadmio, el análisis estadístico se basó en asignación de valor por el test de homogeneidad con desviación estándar de Horwits.

Para el analito Mercurio el análisis estadístico se basó en el valor de consenso de los participantes con desviación estándar de Horwits.

Los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (Z-score). (Solo si corresponde).

Para el desempeño de los resultados de los participantes, los criterios de aceptabilidad son clasificados de la siguiente manera: (Indicar z-score ó el método correspondiente), ejemplo:

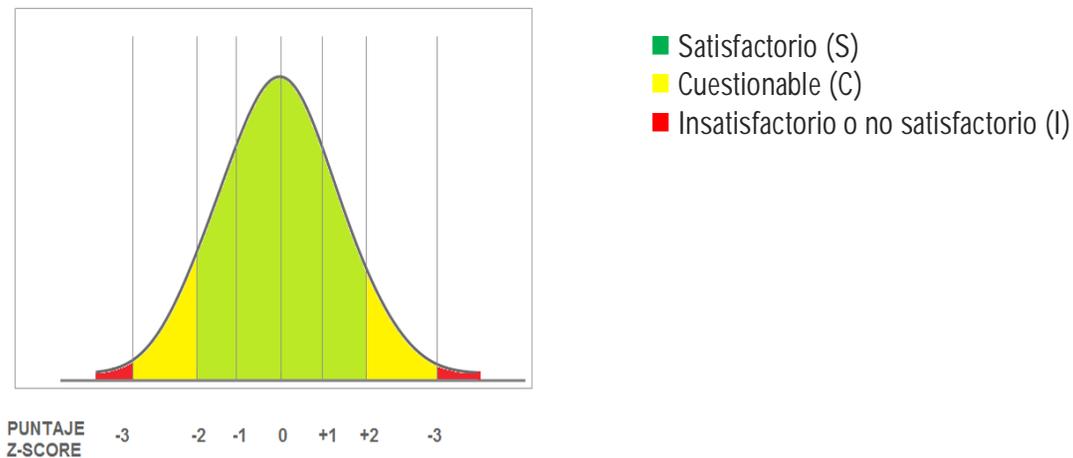
$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

Dónde;

- 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**.

$|z| \geq 3$: 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 analitos se presentan en las tablas N° 7, 8 y 9 (ver anexo). De los 13 laboratorios adscritos, el 92,3 % enviaron resultados de al menos un parámetro (analito).

Se solicitó a los laboratorios reportar sus resultados con 02 decimales para los 3 analitos.

7.2.- Técnicas y métodos

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

- Para determinación de Arsénico utilizan los métodos NCh 3140:2008 y el Método AOAC 930:15. Como técnica los laboratorios declaran AA- Generación de Hidruros, AA- Horno Grafito e ICP-OES.
- Para determinación de Cadmio utilizan los métodos NCh 2638:2001 y el Método AOAC 930:15. Como técnica los laboratorios declaran AA- Llama, AA- horno de Grafito e ICP-OES.
- Para determinación de Mercurio utilizan los métodos NCh 2667 y el Método AOAC 930:15. Como técnica los laboratorios declaran AA- Generación de Hidruros y AA-Horno de Grafito.

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	Cadmio	Mercurio
	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)
N° datos reportados (<i>n</i>)	11	12	7
Valor asignado (<i>X</i>)	3,490	0,426	0,053
Desviación estándar ensayo de aptitud (<i>σ</i>)	0,4626	0,0775	0,0131
N° valores anómalos	0	1	0

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

En la tabla N°6 se presenta el comportamiento estadístico robusto de los datos de los participantes por cada parámetro.

Tabla N° 6:
Resumen análisis estadístico robusto de la ronda por analito

Parámetro	Media	Media Robusta	Mediana	MAD	MADe
Analito	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)
Arsénico	3,1045	3,1072	3,885	0,523	0,77538
Cadmio	0,4196	0,3918	0,402	0,089	0,13194
Mercurio	0,0527	0,057	0,040	0,004	0,00593

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, 8 y 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 del modelo estadístico z-score, calculado con el valor asignado y la desviación estándar indicada en la tabla N° 5 del presente informe.

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.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) De un total de 13 laboratorios adscrito para esta ronda, el 92,3% (12 laboratorios) envió resultados al menos para un parámetro.
- b) Para el analito Arsénico se presentó:
 - El 91,7% de los 12 laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Arsénico.
 - Para el análisis estadístico del analito Arsénico se presentaron 0 datos anómalos.
 - Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Arsénico ha disminuido al 54,5% de satisfactoriedad.
- c) Para el analito Cadmio se presentó:
 - El 100% (12) de los laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Cadmio.

- Para el análisis estadístico del analito Cadmio se presentaron 1 dato anómalo.
 - Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Cadmio ha disminuido al 75% de satisfactoriedad.
- d) Para el analito Mercurio se presentó:
- El 58,3% de los laboratorios participantes envió sus resultados para el analito Mercurio.
 - Para el análisis estadístico del analito Mercurio se presentaron 0 datos anómalos.
 - Se observa que respecto del año anterior el desempeño para el analito Mercurio ha aumentado al 71,4% de satisfactoriedad.
- e) 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).
- f) 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 Unidades mg/Kg	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1701	4,44	2,05	Cuestionable
QAMA1703	4,408	1,98	Satisfactoria
QAMA1710	4,83	2,9	Cuestionable
QAMA1711	4,147	1,42	Satisfactoria
QAMA1712	0,643	-6,15	Insatisfactoria
QAMA1714	0,451	-6,57	Insatisfactoria
QAMA1731	3,922	0,93	Satisfactoria
QAMA1732	0,043	-7,45	Insatisfactoria
QAMA1738	3,885	0,85	Satisfactoria
QAMA1739	3,811	0,69	Satisfactoria
QAMA1754	*	*	*
QAMA1791	*	*	*
QAMA1795	3,57	0,17	Satisfactoria

*: No reporta resultados

Tabla N° 8

Resultados de Cadmio reportados, valores de Z-score y evaluación de desempeño.

CIL	Resultados Unidades mg/Kg	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1701	0,49	0,83	Satisfactoria
QAMA1703	0,493	0,86	Satisfactoria
QAMA1710	0,22	-2,66	Cuestionable
QAMA1711	0,339	-1,12	Satisfactoria
QAMA1712	0,411	-0,19	Satisfactoria
QAMA1714	0,397	-0,37	Satisfactoria
QAMA1731	0,492	0,85	Satisfactoria
QAMA1732	0,336	-1,16	Satisfactoria
QAMA1738	0,28	-1,88	Satisfactoria
QAMA1739	0,262	-2,12	Cuestionable
QAMA1754	0,406	-0,26	Satisfactoria
QAMA1791	*	*	*
QAMA1795	0,91	6,25	Insatisfactoria

*: No reporta resultados

Tabla N° 9

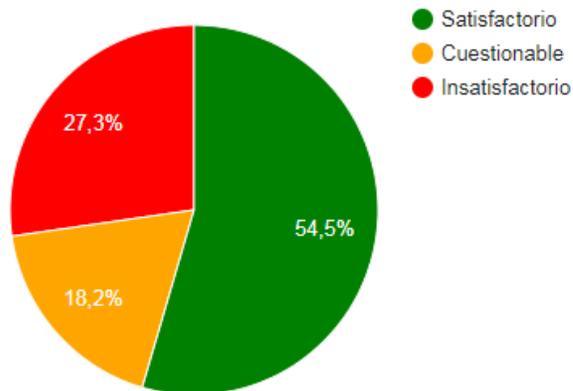
Resultados de Mercurio reportados, valores de Z-score y evaluación de desempeño.

CIL	Resultados Unidades mg/Kg	z-score	Evaluación de desempeño
QAMA1701	*	*	*
QAMA1703	0,089	2,76	Cuestionable
QAMA1710	*	*	*
QAMA1711	0,034	-1,42	Satisfactoria
QAMA1712	*	*	*
QAMA1714	*	*	*
QAMA1731	0,044	-0,66	Satisfactoria
QAMA1732	0,036	-1,27	Satisfactoria
QAMA1738	0,036	-1,27	Satisfactoria
QAMA1739	0,04	-0,97	Satisfactoria
QAMA1754	0,09	2,84	Cuestionable
QAMA1791	*	*	*
QAMA1795	*	*	*

*: No reporta resultados

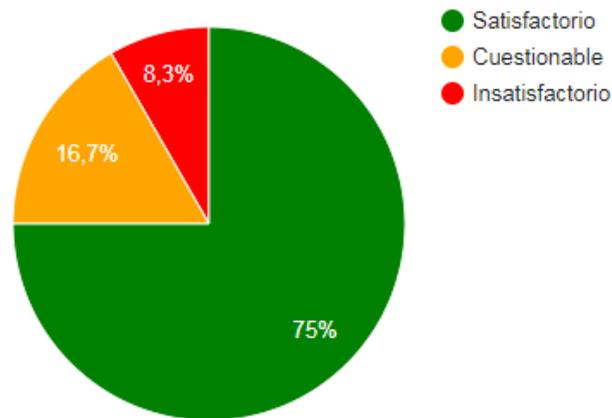
GRÁFICA N° 1

Evaluación de desempeño de Arsénico.



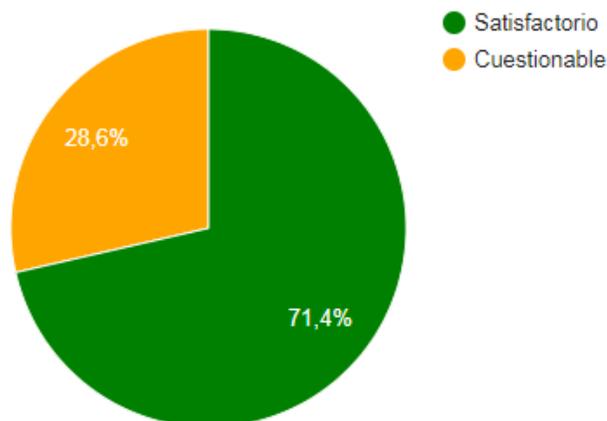
GRÁFICA N° 2

Evaluación de desempeño de Cadmio.



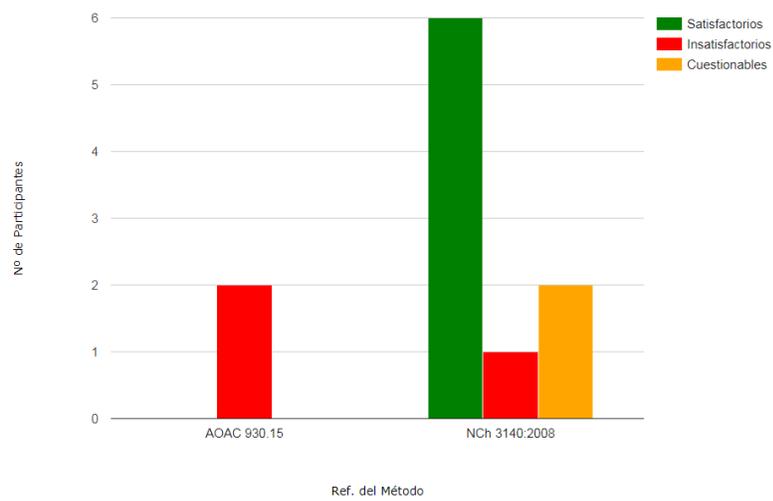
GRÁFICA N° 3

Evaluación de desempeño de Mercurio.



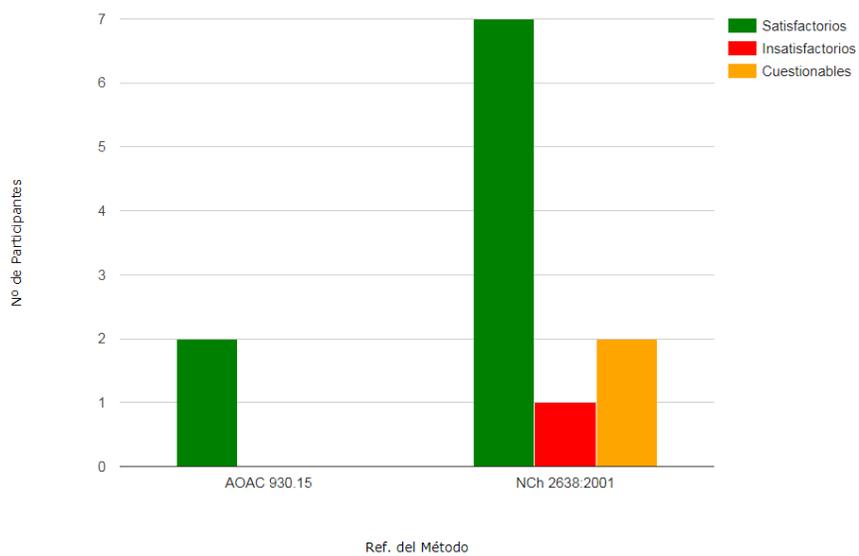
GRÁFICA N° 4.

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



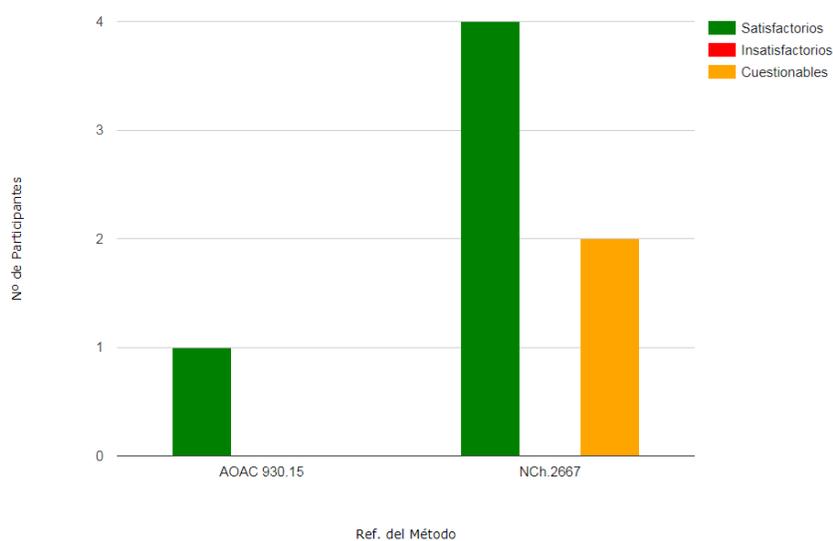
GRÁFICA N° 5.

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

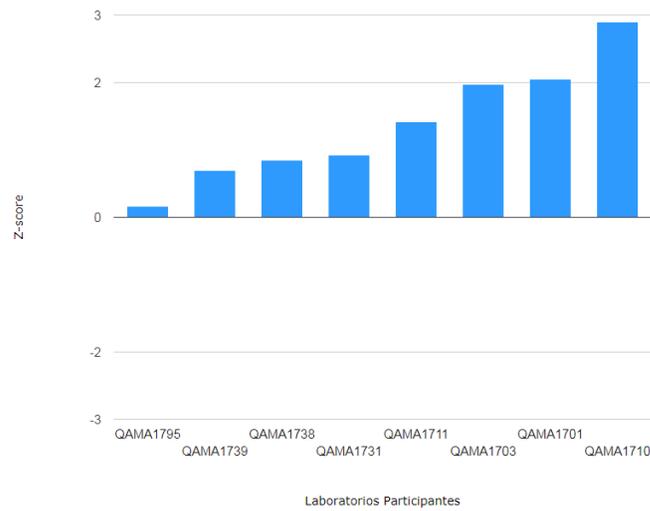


GRÁFICA N° 6.

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

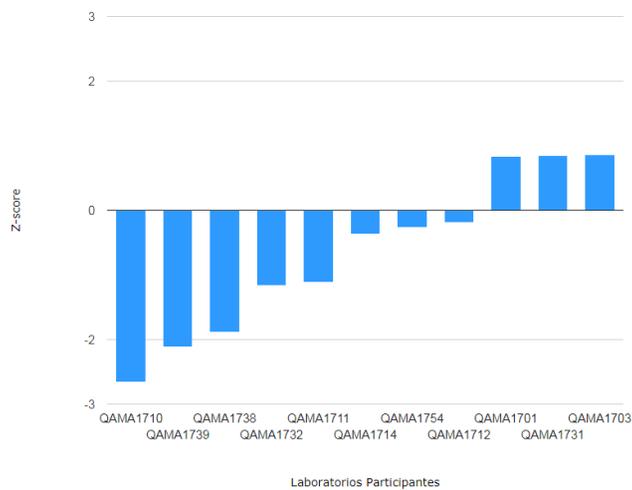


GRÁFICA N° 7.
Distribución de z-score para determinación de Arsénico.



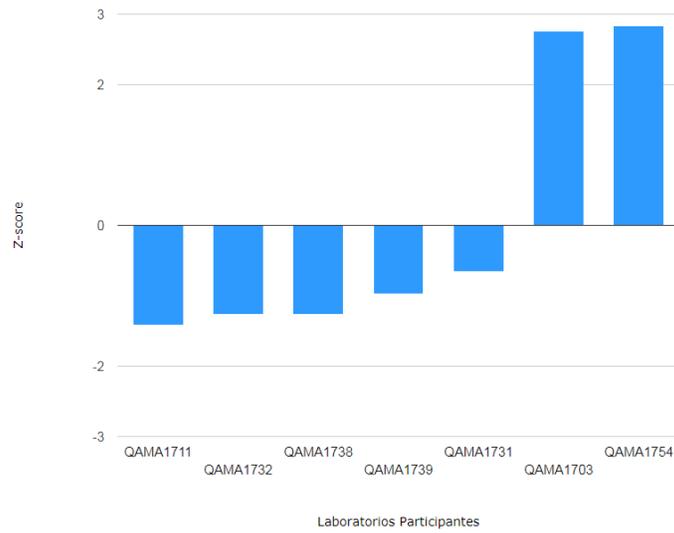
*Nota: no se muestran en la Gráfica aquellos z.score menores a -5 y mayores a 5.

GRÁFICA N° 8.
Distribución de z-score para determinación de Cadmio.

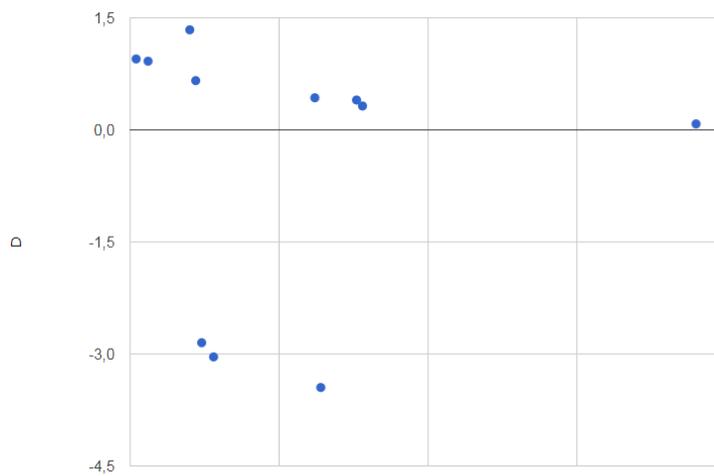


*Nota: no se muestran en la Gráfica aquellos z.score menores a -5 y mayores a 5.

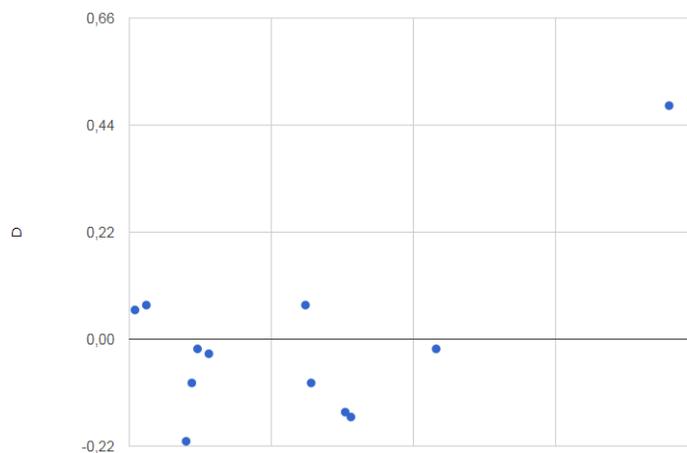
GRÁFICA N° 9.
Distribución de z-score para determinación de Mercurio.



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.

