

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

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

INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD | SP1-2017 V.0

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

Coordinador PEEC:

QF. María Natalia Gutiérrez Vargas
30/11/2017 V.0

Autorizado por:

Jefe Departamento Salud Ambiental
Dra. Isel Cortés Nodarse



P E E C
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

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

CONTENIDO

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

1. LISTA DE PARTICIPANTES

5M S.A.	TALCAHUANO
AGRIQUEM AMERICA S.A.	HUECHURABA
AQUAGESTION	PUERTO VARAS
BIOTECMAR SERVICIOS UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN	TALCAHUANO
CESMEC S.A. SEDE CONCEPCIÓN	CONCEPCIÓN
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 ARAUCANÍA	TEMUCO
LABORATORIO ASISTEC, ESCUELA DE INGENIERÍA DE ALIMENTOS, PUCV	VALPARAÍSO
LABORATORIO CTS DE SGS CHILE SEDE SANTIAGO	PUDAHUEL
LABORATORIO SALUD AMBIENTAL ANTOFAGASTA	ANTOFAGASTA

2. RESPONSABLES

Personal responsable en la organización y desarrollo de esta ronda:

- QF. María Natalia Gutiérrez V. - Coordinador Ensayos de Aptitud

Colaboradores:

- Téc. Gabriel Zambrano M. (Preparación de cajas y etiquetado, preparación y embalaje de ítems de ensayo).
- QF. Rodrigo Barriga (Revisión Informe)
- TM. Fabiola Rojas (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 Metroológica 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.

4. MATERIAL DE ENSAYO

El ítem de ensayo enviado contiene aproximadamente 50 gramos de harina de pescado para determinación cuantitativa de metales, tales como Arsénico, Cadmio y Mercurio (si aplica) envasada en frasco de vidrio ámbar previamente esterilizado, sellado, etiquetada y codificada.

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

Componente/ Analito	Método
Arsénico	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
Cadmio	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

Nota: Los cálculos del test de homogeneidad están basados en 2006 IUPAC, Pure and Applied Chemistry 78, 145-196. Ítem 3.11.1

El resultado del test de homogeneidad realizado a los ítems de ensayo entregó los siguientes resultados demostrando que el material es estable para los fines previstos.

Tabla N°2:

Resultados Test de Homogeneidad

Componente/Analito	Criterio Aceptabilidad	Resultado Test
Arsénico	S2sam [0]<C [408613,45]	Aceptable
Cadmio	S2sam [221,59]<C [2105,58]	Aceptable

Para fines del ensayo de aptitud, el valor asignado de Arsénico, Cadmio y Mercurio se obtuvo del test de homogeneidad:

Tabla N°3:

Valor Asignado según test homogeneidad

Componente/Analito	Valor Asignado (µg/kg)	U(k=2) µg/kg	Trazabilidad
Arsénico	4443,92	1,38	Trazable a NIST SRM® 3103a
Cadmio	373,11	29,77	Trazable a NIST SRM® 3108

Considere que los valores asignados para Arsénico y Cadmio según test de homogeneidad entregados por el área Química Metrológica se encuentran en µg/kg. En cambio los resultados reportados por los participantes y el análisis estadístico de los datos 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

26 / Septiembre / 2017

Fecha límite de envío de resultados

12 / Octubre / 2017

Fecha efectiva publicación informe parcial

17 / Noviembre / 2017

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.

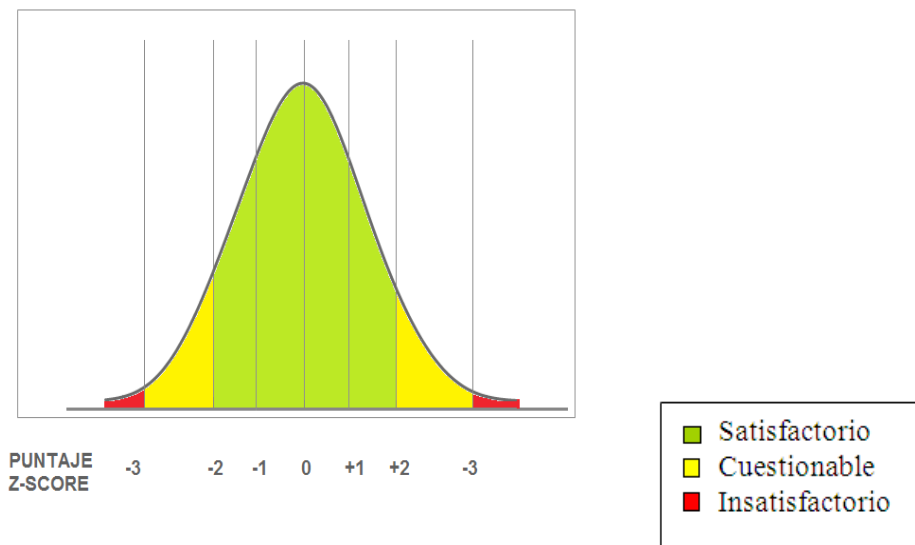
Los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (z-score).

El valor asignado de cada uno de los analitos fue establecido en base a lo indicado en un párrafo anterior de este mismo punto del presente informe. La desviación estándar de la ronda fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz para los valores certificados.

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 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 para los diferentes analitos se presentan en las tablas N° 5, N° 6 y N°7 (ver anexo). De los 12 laboratorios adscritos, el 100% enviaron resultados a través del portal PEEC de al menos un parámetro.

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 AOAC 930.15, NCh 3140:2008, este último fue el más utilizado.
- Para determinación de Cadmio utilizan los métodos AOAC 930,15, NCh2638:2001, siendo esta última la más utilizada.
- Para determinación de Mercurio utilizan los métodos AOAC 930.15 y NCh 2667, siendo esta última la más utilizada.

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° 4:

Resumen análisis estadístico de las muestras

Parámetros	Arsénico	Cadmio	Mercurio
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
n	11	11	8
Valor asignado	4,6146	0,4757	0,035
σ pt	0,58653	0,08512	0,0093
N° anómalos	0	1	1

En las tablas N° 5, 6 y 7, se resumen los resultados reportados por cada participante y los z-score alcanzados.

9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

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°5, 6 y N°7, (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 1.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- De un total de 12 laboratorios adscrito para esta ronda, el 100% envió resultados al menos para un parámetro.
- El 91,7% de los participantes envió resultados para los analitos de Arsénico y Cadmio.
- El 72,7% de los participantes envió resultados para el parámetro de Mercurio, que corresponden a 8 laboratorios.
- Para el análisis estadístico del analito Arsénico no se presentaron datos anómalos y para los analitos Cadmio y Mercurio se presentó 1 valor anómalo para cada parámetro.
- 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 No satisfactorios.
- 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. Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 78, pp 145- 196.
6. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp. 145-196.

12. ANEXOS

Tabla N° 5

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

CIL	Resultados mg/kg	Z-Score	Evaluación
QAMA 1301	3,25	-2,33	Cuestionable
QAMA 1304	4,321	-0,5	Satisfactorio
QAMA 1311	5,85	2,11	Cuestionable
QAMA 1312	4,523	-0,16	Satisfactorio
QAMA 1325	2,243	-4,04	Insatisfactorio
QAMA 1336	4,881	0,45	Satisfactorio
QAMA 1337	0,365	-7,25	Insatisfactorio
QAMA 1344	0,92	-6,3	Insatisfactorio
QAMA 1345	4,29	-0,55	Satisfactorio
QAMA 1359	0,01	-7,85	Insatisfactorio
QAMA 1369	*	*	*
QAMA 1384	6,131	2,59	Cuestionable

*: No reporta resultados

Tabla N° 6.

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

CIL	Resultados mg/kg	Z-Score	Evaluación
QAMA 1301	0,52	0,52	Satisfactorio
QAMA 1304	0,45	-0,3	Satisfactorio
QAMA 1311	0,52	0,52	Satisfactorio
QAMA 1312	0,335	-1,65	Satisfactorio
QAMA 1325	0,536	0,71	Satisfactorio

CIL	Resultados mg/kg	Z-Score	Evaluación
QAMA 1336	0,485	0,11	Satisfactorio
QAMA 1337	0,372	-1,22	Satisfactorio
QAMA 1344	*	*	*
QAMA 1345	0,35	-1,48	Satisfactorio
QAMA 1359	0,009	-5,48	Insatisfactorio
QAMA 1369	0,49	0,17	Satisfactorio
QAMA 1384	0,448	-0,33	Satisfactorio

*: No reporta resultados

Tabla N° 7.

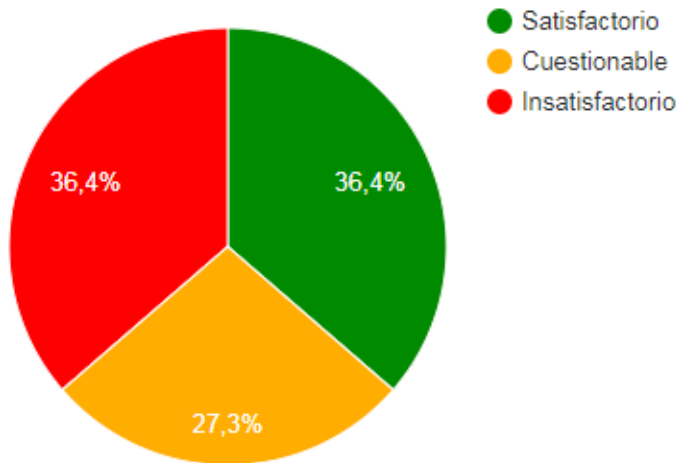
Resultados de Mercurio reportados, valores de Z-score y evaluación de desempeño.

CIL	Resultados mg/kg	Z-Score	Evaluación
QAMA 1301	*	*	*
QAMA 1304	0,051	1,72	Satisfactorio
QAMA 1311	0,34	32,87	Insatisfactorio
QAMA 1312	0,083	5,17	Insatisfactorio
QAMA 1325	0,023	-1,29	Satisfactorio
QAMA 1336	0,029	-0,65	Satisfactorio
QAMA 1337	*	*	*
QAMA 1344	0,042	0,75	Satisfactorio
QAMA 1345	0,04	0,54	Satisfactorio
QAMA 1359	*	*	*
QAMA 1369	*	*	*
QAMA 1384	0,025	-1,08	Satisfactorio

*: No reporta resultados

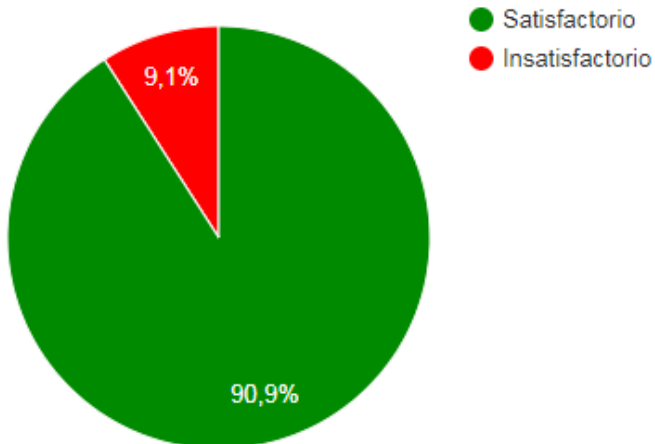
Gráfica 1.-

Evaluación de desempeño Arsénico



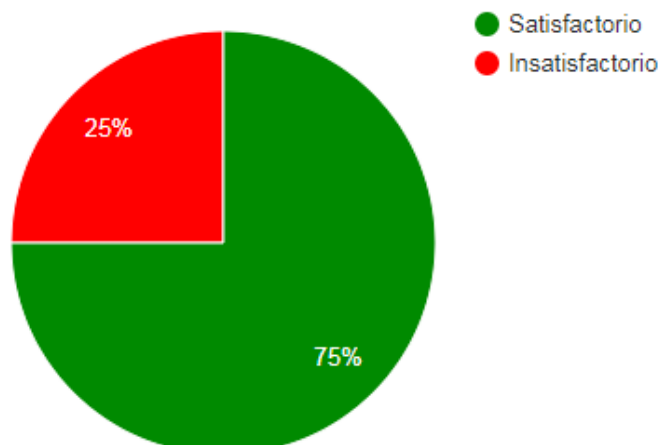
Gráfica 2.-

Evaluación de desempeño Cadmio



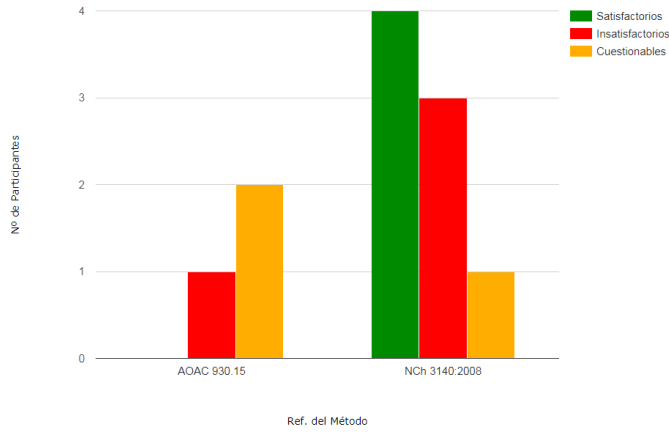
Gráfica 3.-

Evaluación de desempeño Mercurio



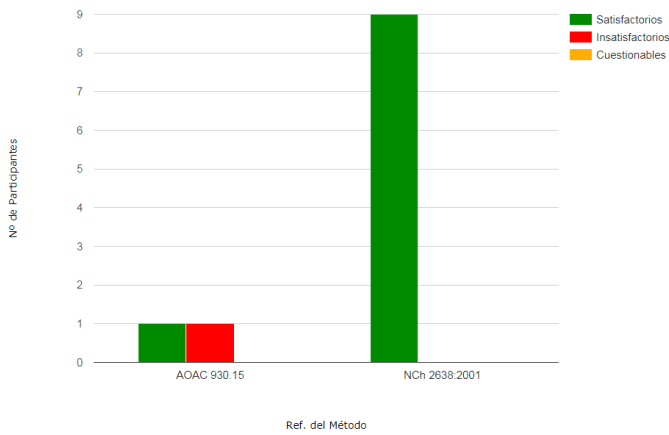
Gráfica 4.

Evaluación de desempeño según Método de Referencia utilizado para determinación de Arsénico.



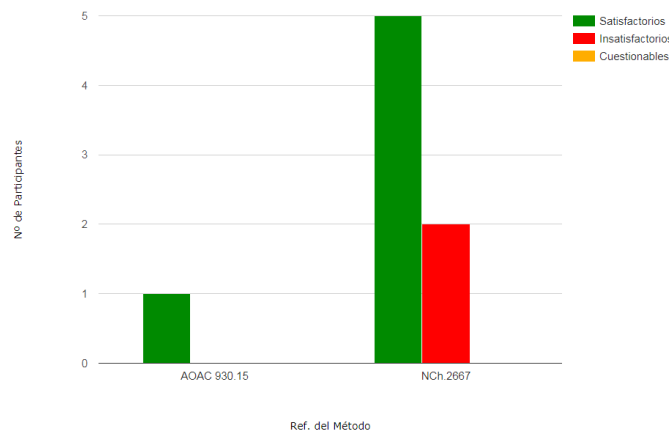
Gráfica 5.

Evaluación de desempeño según Método de Referencia utilizado para determinación de Cadmio.



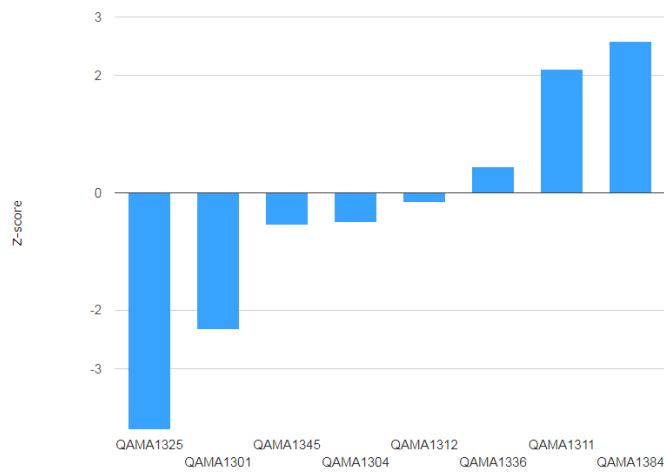
Gráfica 6.

Evaluación de desempeño según Método de Referencia utilizado para determinación de Mercurio.



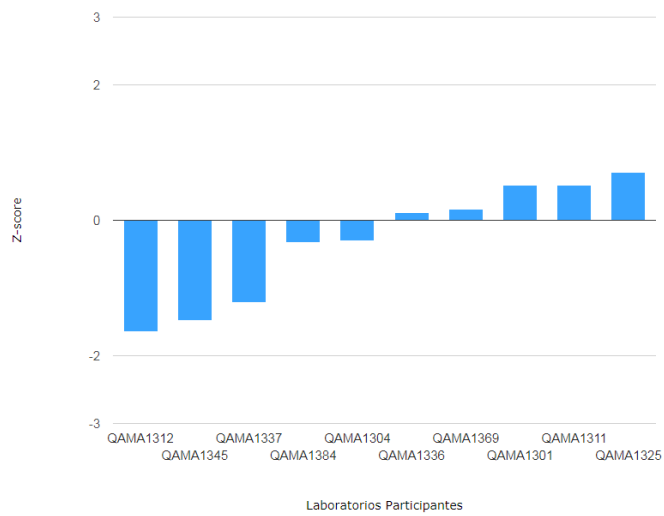
Gráfica 7.

Distribución de z-score para determinación de Arsénico.



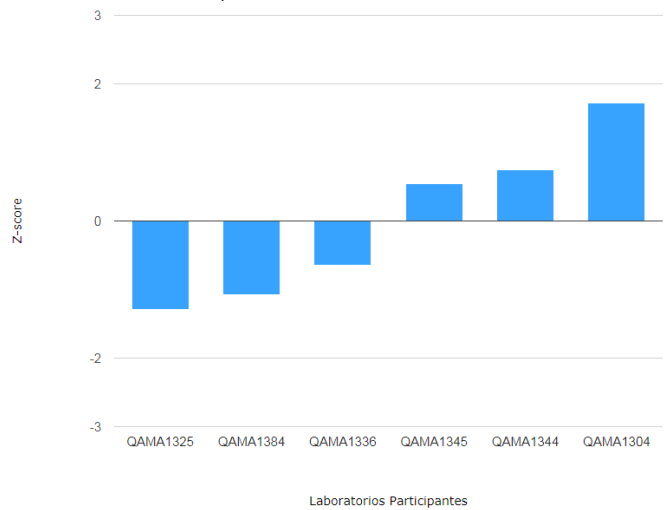
Gráfica 8.

Distribución de z-score para determinación de Cadmio.



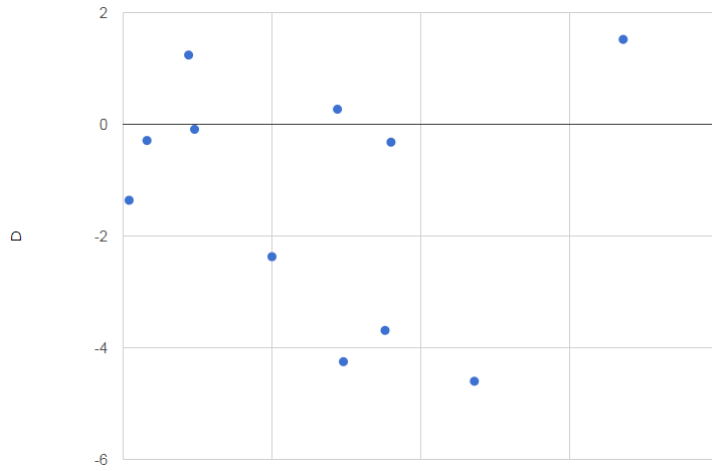
Gráfica 9.

Distribución de z-score para determinación de Mercurio.



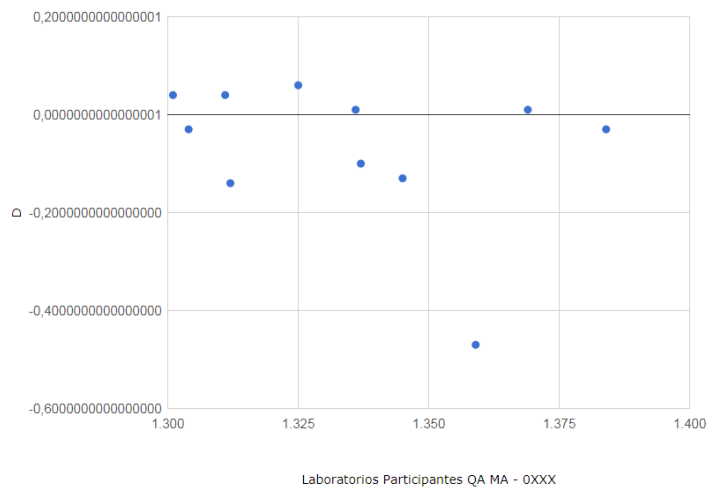
Gráfica 10.

Dispersión para determinación de Arsénico.



Gráfica 11.

Dispersión para determinación de Cadmio.



Gráfica 12.

Dispersión para determinación de Mercurio.

