



Organizada en el marco del Convenio MINECON-INN-ISP



---

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

---



---

ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS  
ARSÉNICO Y CADMIO

---

---

INFORME SP1-2014 V.0

---



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

Departamento Salud Ambiental  
Subdepartamento de Metrología y Desarrollo Tecnológico  
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos  
Unidad de Coordinación de Ensayos de Aptitud  
Instituto de Salud Pública de Chile  
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa  
Santiago de Chile

**Coordinador Ensayos de Aptitud INN:**

Oscar Garrido G.  
[oscar.garrido@inn.cl](mailto:oscar.garrido@inn.cl)

**Coordinador PEEC:**

Leonor Esquivel M.  
[metrologia@ispch.cl](mailto:metrologia@ispch.cl)  
12.08.2014 v.0

**Autorizado por:**

**Jefe (TP) Departamento Salud  
Ambiental**

BQ. Roberto Bravo M.

## **CONTENIDO**

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

## 1. LISTA DE PARTICIPANTES

---

Centro de Estudios Medición y Certificación de Calidad CESMEC S.A.	Santiago
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)	Alto Hospicio
Corthorn quality (Chile S.A.)	Santiago
Gestión de Calidad y laboratorio S.A (Eurofins GCL)	Santiago
Laboratorio Asistec, Escuela de Alimentos de la P. Universidad Católica de Valparaíso	Valparaíso
Laboratorio de Servicios Analíticos Departamento de Química Universidad Católica del Norte	Antofagasta
Laboratorio Environmental Services SGS Chile Ltda.	Santiago
Laboratorio Ambiental Seremi de Salud Región de los Ríos	Valdivia

## 2. RESPONSABLES

---

Responsable de la organización y desarrollo de esta ronda:

- Leonor Esquivel M. (Coordinador PEEC).

Colaboradores:

- John Copier F. (etiquetado, embalaje y envasado de ítems de ensayo)
- Tamara Salfate Q. (revisión protocolo, embalaje y envasado de ítems de ensayo, apoyo en análisis estadísticos, revisión informe preliminar).
- Soraya Sandoval R. (revisión de informe final)

## 3. INTRODUCCIÓN

---

El presente informe corresponde a la evaluación del ensayo de intercomparación del Subprograma (SP1) "Análisis de Metales en productos hidrobiológicos". Este ensayo corresponde a la cuantificación de metales en harina de pescado, siendo organizada en el marco del Convenio 2014 MINECON-INN-ISP, como herramienta 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 fue preparado por el Laboratorio Candidato de Metrología del Instituto de Salud Pública y consistió en dos frascos de 50 gramos aprox. en una matriz de harina de pescado. Las muestras de ensayo fueron enviadas para la cuantificación de los metales: Arsénico (As) y Cadmio (Cd).

Para la evaluación se utilizó el método de test de homogeneidad realizado a los Ítems de ensayo entregó los siguiente resultados para Arsénico  $C_{\text{calculado}} (0,379) < C_{\text{tabla}} (0,602)$  revelando que no hay resultados outliers en el lote producido, la  $S_{\text{sam}}^2 (1247,89) < C_{\text{crítico}} (15885,7)$  y demostrando que la homogeneidad del material es aceptable.

El test de homogeneidad realizado a los Ítems de ensayo entregó los siguiente resultados para Cadmio en el lote producido de  $S_{\text{sam}2} (0,000) < C_{\text{crítico}} (1491,5)$ , demostrando que la homogeneidad del material es aceptable. Se detectaron valores outlier.

Cada participante recibió del Coordinador del INN las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de rutina correspondiente. De igual manera, se indicó que debían cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo.

## 5. CRONOGRAMA

---

Envío de material de ensayo	28 de Mayo 2014
Fecha límite de envío de resultados	18 de Junio 2014
Fecha comprometida de publicación del Informe**	25 de Junio 2014
Fecha efectiva de publicación del informe	13 de Agosto 2014

**\*\*Nota:** El informe no es publicado en espera de la recepción del Test de Estabilidad del ítem de ensayo, por parte del Laboratorio de Metrología Química.

## 6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

---

Luego del cierre de la ronda, los resultados fueron recolectados y analizados. Se determinó la existencia de datos anómalos, utilizando test estadístico de *Grubbs*, no detectándose datos anómalos.

Para poder comparar los diferentes resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios, estos son transformados a valores estándares (Z-score).

El valor asignado para la evaluación del As, se obtuvo en base al test de homogeneidad  $2,664 \pm U_{(k=2)} = 0,350$  mg/kg, con trazabilidad a NIST 3103a. La desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de *Horwitz*.

El valor asignado para la evaluación del Cd, se obtuvo en base al test de homogeneidad  $0,860 \pm U_{(k=2)} = 0,087$  mg/kg, con trazabilidad a NIST 3108. La desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de *Horwitz*.

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al código Identificación de Laboratorio asignado por INN, para este fin.

## 7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC

---

### 7.1.- DATOS

De los nueve (9) laboratorios inscritos: un (1) sólo laboratorio no envió resultados, lo que se expresa en un 89 % de respuesta general. De los resultados recepcionados en duplicado de parte de los participantes: ocho (8) corresponden a As y siete (7) a Cd, con un total de datos de dieciséis (16) y catorce (14), respectivamente, para el análisis estadísticos que se muestra en la tabla N° 1.

### 7.2.- TÉCNICAS Y MÉTODOS

Los participantes indican como métodos de referencia: NCh 2638, AOAC 986.15 y procedimiento Interno (PT-14) para Cadmio y para Arsénico NCh 3140, AOAC 986.15, USDA /FSIS-CLG-ARS-04.

Como método Instrumental para la determinación de As y Cd se menciona el uso de Espectroscopia de Absorción Atómica E.A.A y Espectroscopia de Emisión por Plasma ICP – OES.

## 8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS INFORMADOS

---

En relación a la evaluación estadística se reportaron los siguientes resultados:

**Tabla N° 1: Resumen análisis estadístico**

Parámetros	As	Cd
<b>N</b>	14	16
<b>Valor asignado</b>	2,664	0,860
<b>Promedio robusta</b>	1,730	0,827
<b>Mediana</b>	1,780	0,820
$\sigma_{pt}$	0,3678	0,141
<b>N° anómalos</b>	0	0

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la tabla N° 2 (en anexos) se calculan los resultados de Z-score obtenido.

Se presentan las gráficas de dispersión lineal, de los Z-score obtenidos por los laboratorios para la muestra. Indicándose los límites de satisfactorio e insatisfactorio. (Ver anexos gráfico N°1). Se presentan gráficas circulares para expresar porcentualmente los resultados satisfactorios obtenidos en cada caso.

## 9. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

---

De acuerdo a lo observado en relación al método de preparación de muestra reportado por los laboratorios, se puede visualizar que los procesos de tratamiento de las muestras de Arsénico pueden influir en los resultados obtenidos (ver anexos gráfica 4a) y 4b). Del mismo modo en los anexos se indican y grafican los métodos de referencia asociados a cada evaluación, así como las gráficas de desempeño.

## 10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

---

- Un 81% de los participantes obtuvo una evaluación satisfactoria en Cadmio, y para el caso de Arsénico sólo un 43% obtuvo una evaluación satisfactoria.
- Para aquellos laboratorios que cuenten con un Z-Score entre los rangos cuestionables e insatisfactorios se recomienda evaluar los procedimientos de preparación de muestras utilizados y realizar el / los análisis de causa que dieron origen a la desviación de los resultados reportados.
- La versión oficial del presente informe se encuentra publicado en la pagina web: [www.ispch.cl](http://www.ispch.cl)

## **11. REFERENCIAS**

---

1. *The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp. 145-196.*
2. NCh-ISO 17043-2011, Evaluación de la conformidad – requisitos generales para los ensayos de aptitud.



## 12. ANEXOS

**Tabla N° 2.** Resultados reportados por los laboratorios para determinación de metales.

Código del Laboratorio	Resultado As	Z-score	E	Resultado Cd	Z-score	E
EA-SP1-05	1,77	-2,43	C	0,84	-0,14	S
EA-SP1-05	1,79	-2,38	C	0,85	-0,07	S
EA-SP1-06	0,042	-7,13	I	1,20	2,42	C
EA-SP1-06	0,0043	-7,23	I	1,30	3,13	I
EA-SP1-08	2,48	-0,50	S	0,93	0,50	S
EA-SP1-08	2,49	-0,47	S	1,00	0,99	S
EA-SP1-10	2,04	-1,70	S	0,76	-0,71	S
EA-SP1-10	2,33	-0,91	S	0,76	-0,71	S
EA-SP1-12	2,90	0,64	S	0,90	0,28	S
EA-SP1-12	3,0	0,91	S	0,91	0,36	S
EA-SP1-15	1,42	-3,38	I	0,63	-1,63	S
EA-SP1-15	1,24	-3,87	I	0,74	-0,85	S
EA-SP1-16	*	*	*	0,57	-2,06	C
EA-SP1-16	*	*	*	0,59	-1,92	S
EA-SP1-19	1,02	-4,47	I	0,78	-0,57	S
EA-SP1-19	1,13	-4.17	I	0,80	-0,43	S

\*: No envía resultados.

Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

**Tabla N° 3. a)** Evaluación de desempeño según método de referencia informado para análisis de Arsénico.

<b>Método de referencia</b>	AOAC 986.15	NCH 3140	PT-14	USDA ARSENICO FSIS-CLG-ARS-04
<b>Evaluación</b>				
Satisfactorio	2	4	0	0
Cuestionable	0	0	0	2
Insatisfactorio	0	4	2	0

**Tabla N° 3. b)** Evaluación de desempeño según método de referencia informado para análisis de Cadmio.

<b>Método de referencia</b>	AOAC 986.15	NCh 2638	PT-14
<b>Evaluación</b>			
Satisfactorio	2	11	0
Cuestionable	0	1	1
Insatisfactorio	0	0	1

Gráfico N° 1 a) Gráfico de distribución Z-score para As.

**Distribución de Z-score por Horwitz, determinación de Arsénico**  
**Valor Asignado: 2,664 Unidades: mg/Kg As**

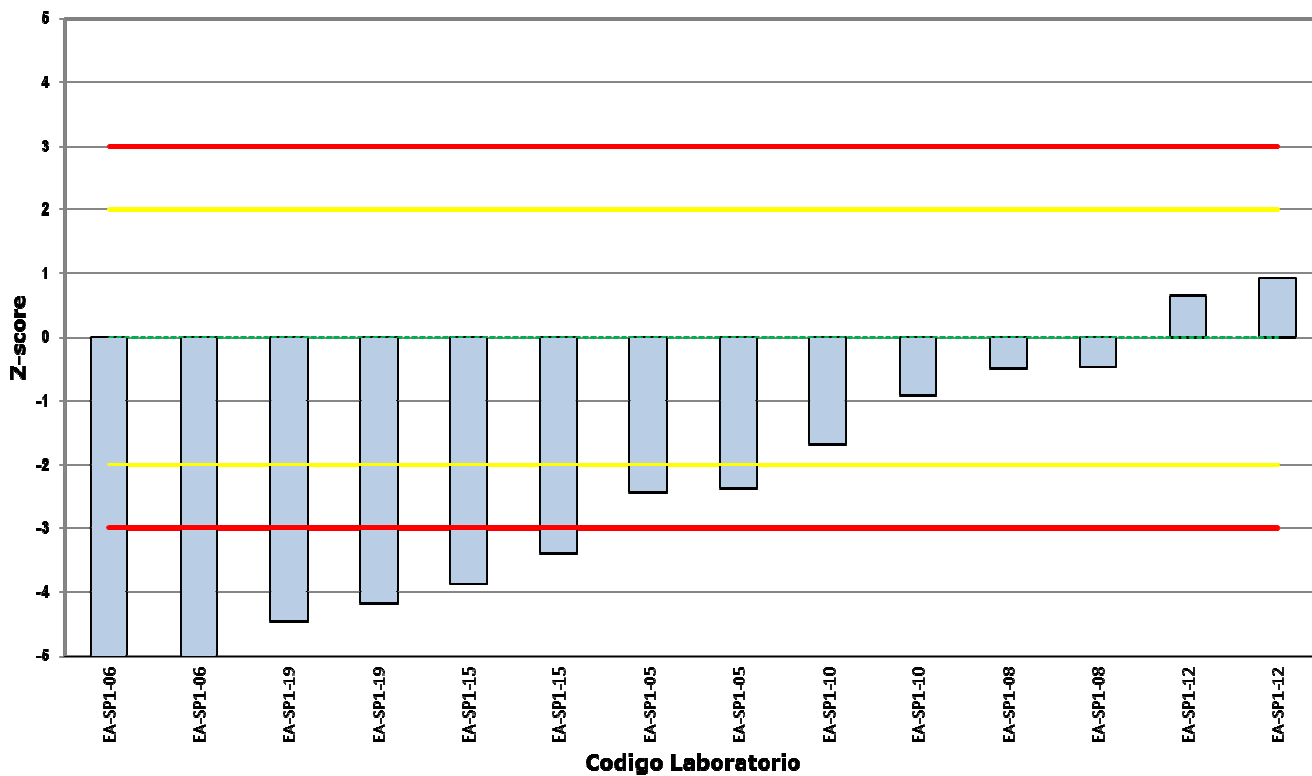
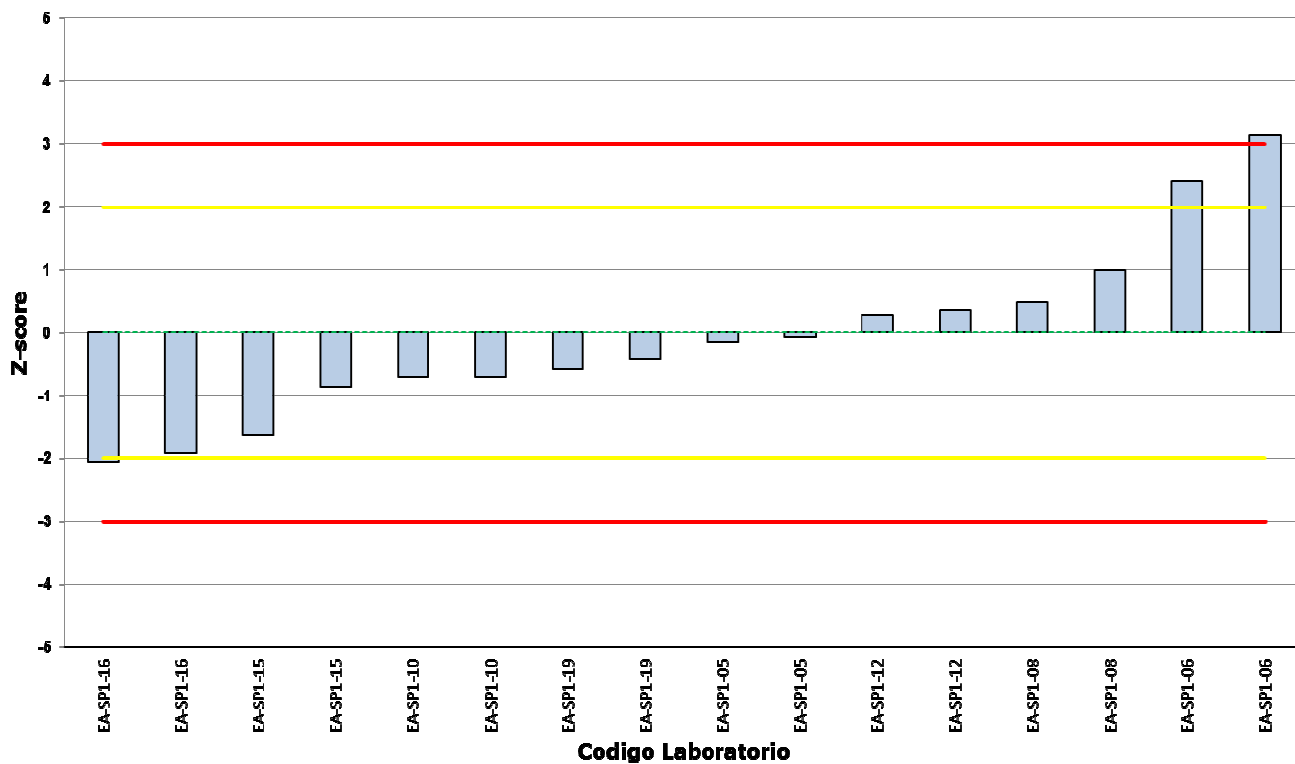
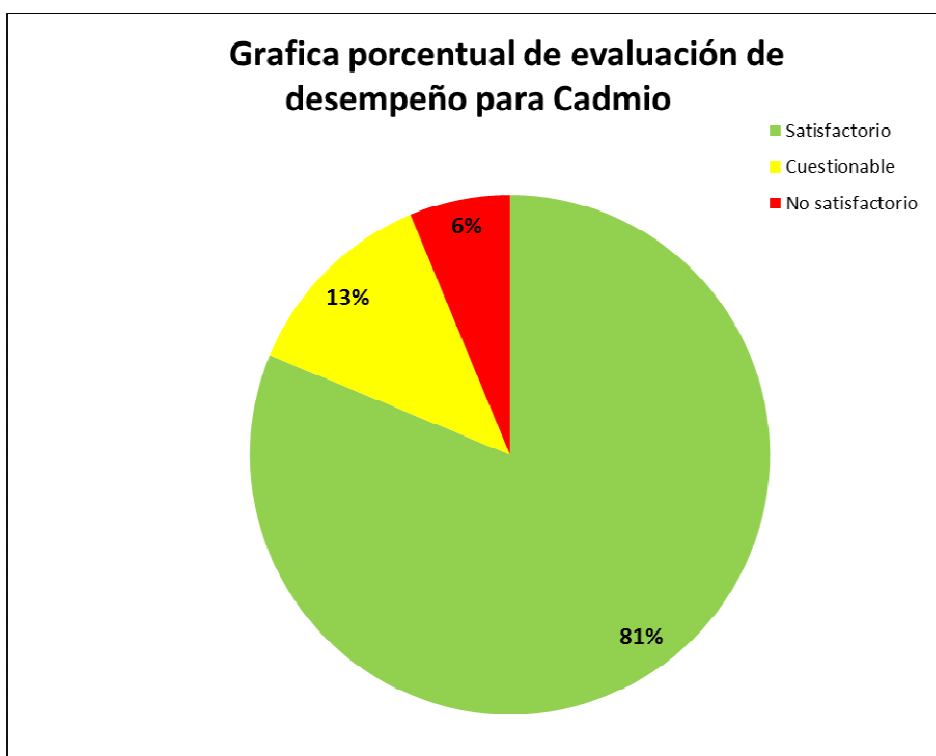


Gráfico N° 1 b) Gráfico de distribución Z-score para Cd.

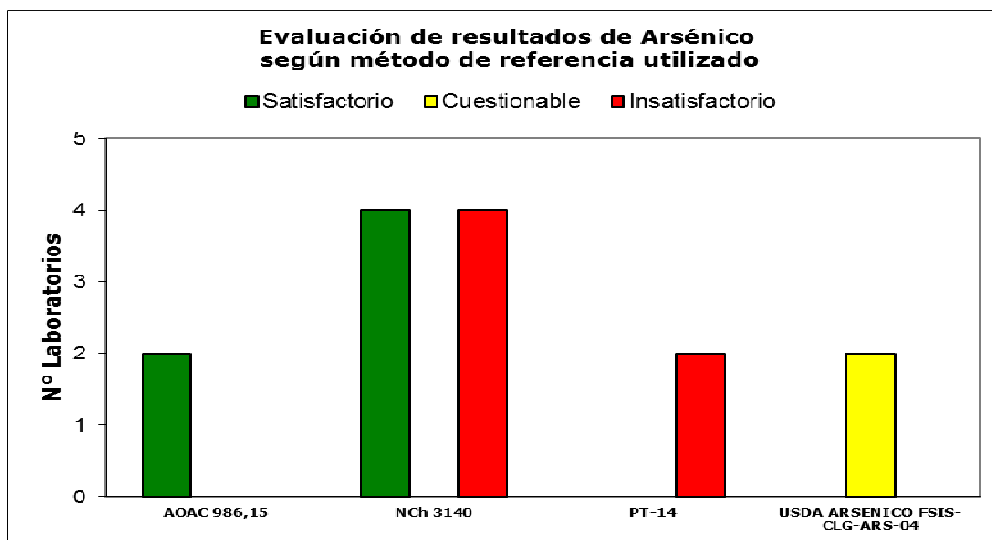
**Distribución de Z-score por Horwitz, determinación de Cadmio**  
**Valor Asignado: 0,860 Unidades: mg/Kg Cd**



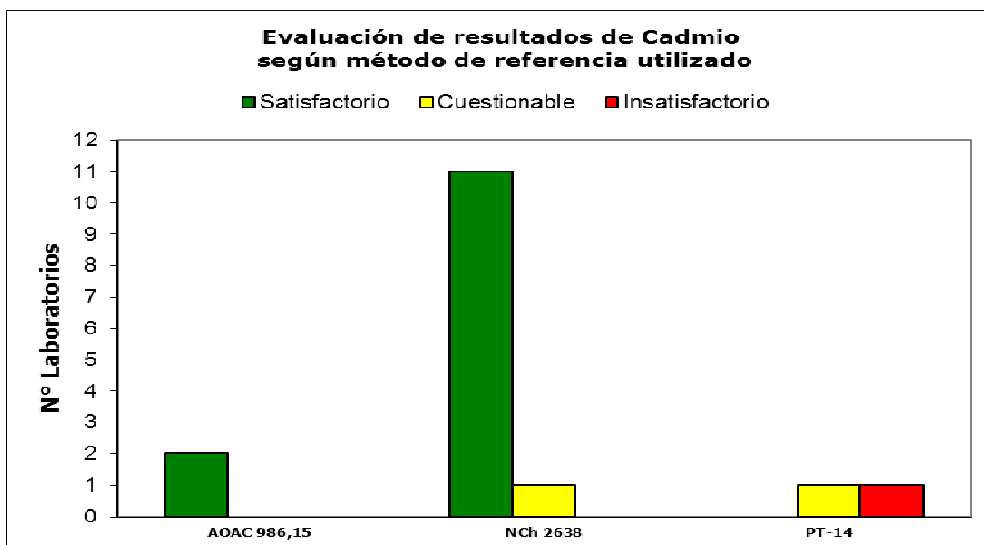
**Gráfico N° 2:** Gráficas de evaluación de desempeño para As y Cd.



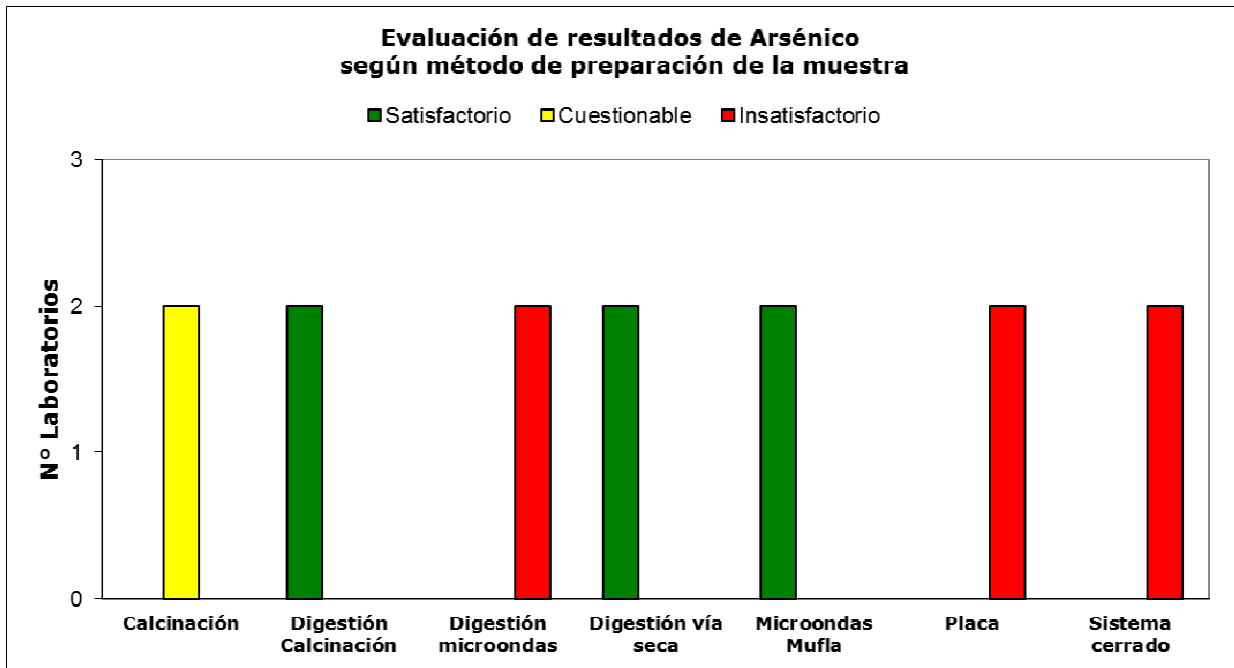
**Gráfico N° 3 a)** Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia para As.



**Gráfico N° 3 b)** Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia para Cd.



**Gráfico N° 4 a)** Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Preparación de la muestra de As.



**Gráfico N° 4 b)** Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Preparación de la muestra de Cd.

