



Organizada en el marco del Convenio MINECON-INN-ISP

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

ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS ARSÉNICO Y CADMIO

INFORME SP1-2015 | V.0



PEEC
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS
ARSÉNICO Y CADMIO

COORDINADOR ENSAYOS DE APTITUD INN:

Oscar Garrido G.
oscar.garrido@inn.cl

COORDINADOR (S) ENSAYOS DE APTITUD:

Soraya Sandoval R.
26.08.2015

AUTORIZADO POR:

Jefe (S) Departamento Salud Ambiental
Iván Triviño Ángulo



P E E C
PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE CALIDAD

ANÁLISIS DE METALES EN HIDROBIOLÓGICOS ARSÉNICO Y CADMIO

CONTENIDO

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

1. LISTA DE PARTICIPANTES

AGRIQUEM América S.A.	Santiago
Laboratorio de Servicios Analíticos	Antofagasta
Laboratorio Servicios de Análisis, Escuela de Ingeniería de Alimentos de la P. Universidad Católica de Valparaíso	Valparaíso
SGS Chile Ltda.	Santiago
SIOB Laboratorio Puerto Montt	Puerto Montt

2. RESPONSABLES

Responsable de la organización y desarrollo de esta ronda:

- Oscar Garrido G. (División de Metrología INN)
- Soraya Sandoval R. (Coordinador (S) Ensayos de Aptitud).

Colaboradores:

- Luis Muñoz A. -Departamento de Aplicaciones Nucleares- Comisión Chilena de Energía Nuclear- Evaluación del Material de Referencia-Revisión de informe.
- Julieta De la Cruz- Elaboración y evaluación del Material de Referencia- Instituto de Salud Pública de Chile.
- Gabriel Zambrano- Logística.

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 como herramienta para evaluar la calidad de las prestaciones analíticas en laboratorios de ensayos, que realizan análisis de productos hidrobiológicos.

Esta ronda fue organizada en el marco del Convenio 2015 MINECON-INN-ISP, y se contó con la colaboración de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) organismo con el cual el Instituto de Salud Pública cuenta con un Acuerdo de Colaboración.

4. MATERIAL DE ENSAYO - ENVÍO

El ítem de ensayo enviado fue preparado por el 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 la concentración de metales Arsénico (As) y Cadmio (Cd).

El 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 outliers. El material de referencia fue analizado en paralelo con los Materiales de Referencia Certificado DOLT-4 y DORM-4.

Cada participante, recibió 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

30 de Junio 2015

Fecha límite de envío de resultados

29 de Julio 2015

Fecha de informe parcial

26 de Agosto 2015

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Luego del cierre de la ronda, los resultados son recolectados y analizados. Se evaluó la existencia de datos anómalos utilizando test de Grubbs, no detectándose en el set de datos.

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

Valores asignados, corresponden al valor obtenido de la certificación del material obtenido por la Comisión Chilena de Energía Nuclear (Metrología Química) y el Laboratorio de Metrología Química miembro de la Red Nacional de Metrología (RNM) del ISP.

Arsénico (As)	2,67 mg/kg +/- 0,36 mg/kg (U k=2)
Cadmio (Cd)	0,86 mg/kg +/- 0,10 mg/kg (U k=2)

6.1. Z-score:

El Z-score estima el error que existe entre el resultado informado por el laboratorio participante y el valor asignado del material de ensayo, y la desviación estándar del ensayo de aptitud. El Z-score es definido por la siguiente ecuación, para esta evaluación:

$$Z = \frac{X - X_a}{\sigma_{pt}}$$

Dónde:

Z= Valor Z-score

C = Concentración reportada del analito en el material de ensayo

X_a = Valor asignado o de referencia

σ_{pt} = Desviación estándar del ensayo de aptitud.

La desviación estándar de la ronda, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz.

$$\sigma = 0,02 \text{ c } 0.8495$$

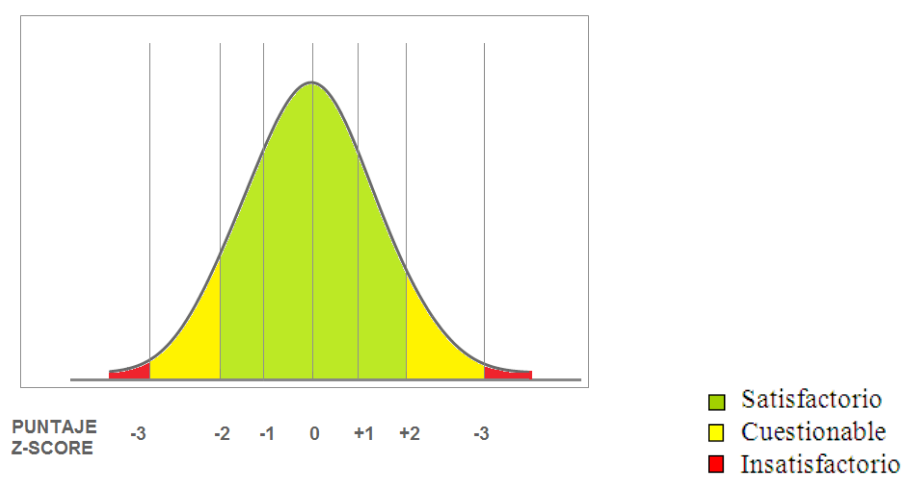
Dónde:

c es la concentración expresada en fracción de masa (%=10⁻², mg/kg=10⁻⁶).

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 resultado del laboratorio es “satisfactorio”.

$2 < [Z] < 3$: es decir, entre -2,01 y < -2,99 y; entre +2,01 y < +2,99 el resultado del laboratorio es “cuestionable”.

$[Z] > 3$: el resultado del laboratorio es “no satisfactorio”, es decir, insatisfactorio.

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

7. RESULTADOS INFORMADOS POR LOS PARTICIPANTES DEL PEEC

7.1.- DATOS

De los 5 laboratorios inscritos se obtuvo un 100 % de respuesta general. De los resultados enviados por los participantes, se reportaron 9 datos corresponden a Cadmio (Cd), 7 datos de Arsénico (As) y 7 datos de Mercurio (Hg).

7.2.- TÉCNICAS Y MÉTODOS

Los participantes indican como métodos de referencia para:

- Cadmio: NCh 2638 Of. 2001 y PC-230, basados en AAS y por ICP-OES respectivamente.
- Arsénico NCh 3140 Of. 2008, USDA /FSIS-CLG-ARS-04, PT14 y PC-230, basados en generación de hidruros los 2 primeros y por ICP-OES el último.
- Mercurio: NCh 2667 Of. 2001 y PC-230, basados en AAS- vapor frío y por ICP-OES respectivamente.

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	Cd	As	Hg
N	9	7	7
Valor asignado mg/Kg	0,86	2,67	---
Mediana	0,81	3,4	0,120
σ pt mg/kg	0,141	0,368	---
N° anómalos	0	0	---

Nota: No se asignó valor, ni desviación estándar para el analito mercurio.

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

En el caso del análisis de Cadmio, se obtuvo un 100% de desempeño satisfactorio. Para Arsénico se observó un desempeño satisfactorio del 57%.

10. COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- a) El valor asignado para la evaluación de los analitos de cadmio y arsénico, se obtuvo en base al test de certificación realizado por el ISP y CCHEN.
- b) En esta ronda se envió un ítem para ensayar por laboratorio, de aproximadamente 50 gramos de muestra. Teniendo los laboratorios adscritos la oportunidad de reportar como máximo 2 resultados.
- c) 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 causas que dieron origen a la desviación de los resultados reportados.

11. REFERENCIAS

- The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp. 145-196.
- NCh-ISO 17043-2011 Evaluación de la conformidad- requisitos generales para los ensayos de aptitud.
- The International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 78, pp 145-196.
- "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, AISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

12. ANEXOS

Tabla N° 2.

Resultados reportados por los laboratorios para determinación de metales.

CIL	Cadmio mg/kg	Z-score	E	Arsénico mg/kg	Z-score	E	Mercurio Mg/kg
QAMA1036	0,80	-0,43	S	3,40	1,98	S	*
QAMA1036	0,84	-0,14	S	3,48	2,20	C	*
QAMA1044	0,84	-0,14	S	2,09	-1,57	S	0,02
QAMA1044	0,84	-0,14	S	2,10	-1,55	S	0,02
QAMA1061	0,81	-0,36	S	3,48	3,18	I	0,24
QAMA1061	0,81	-0,36	S	3,89	3,31	I	0,24
QAMA1085	0,79	-0,50	S	<0,1	----	-	0,13
QAMA1085	0,81	-0,36	S	<0,1	----	-	0,12
QAMA1086	0,81	-0,38	S	1,94	-1,98	S	0,04

*: No envía resultados.

Evaluación de desempeño	E
Satisfactorio	S
Cuestionable	C
No Satisfactorio	I

Gráfico N° 1

a) Gráfico de distribución Z-score para As.

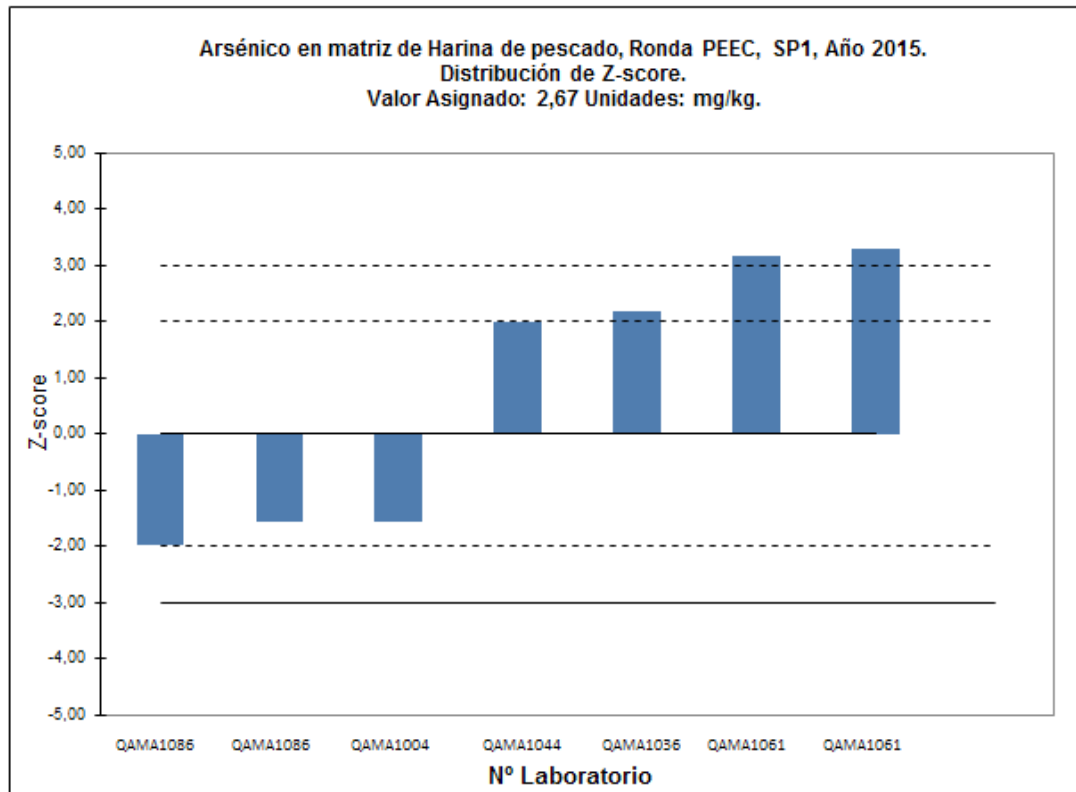


Gráfico N° 1

b) Gráfico de distribución Z-score para Cd.

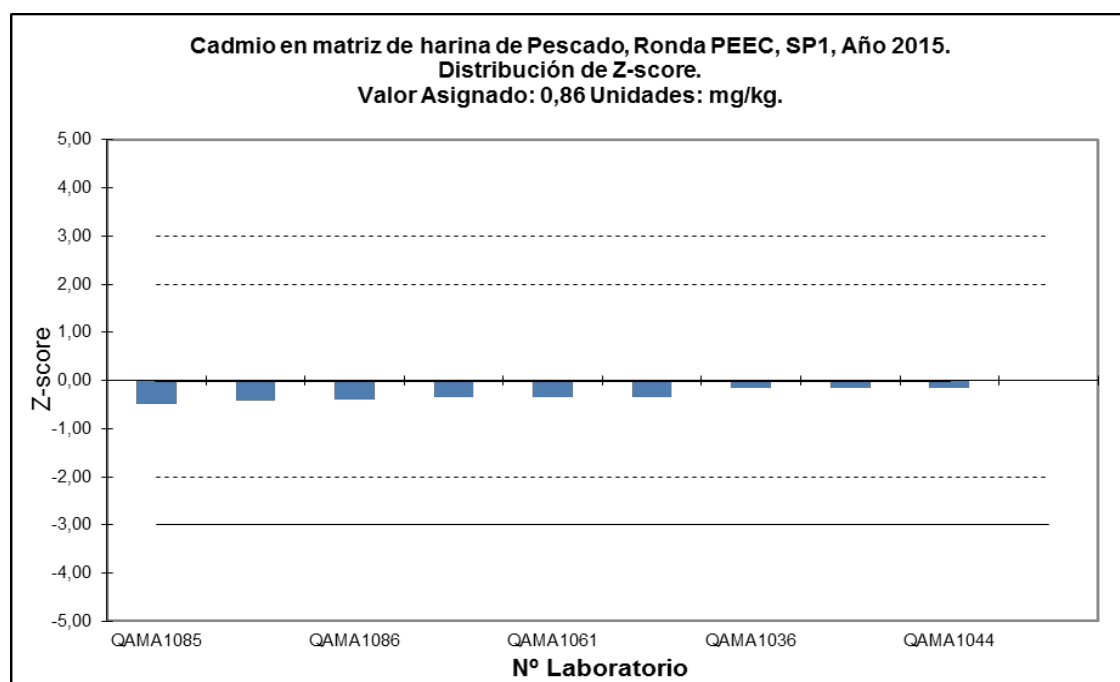


Gráfico N° 2:

Gráficas de evaluación de desempeño para As y Cd.

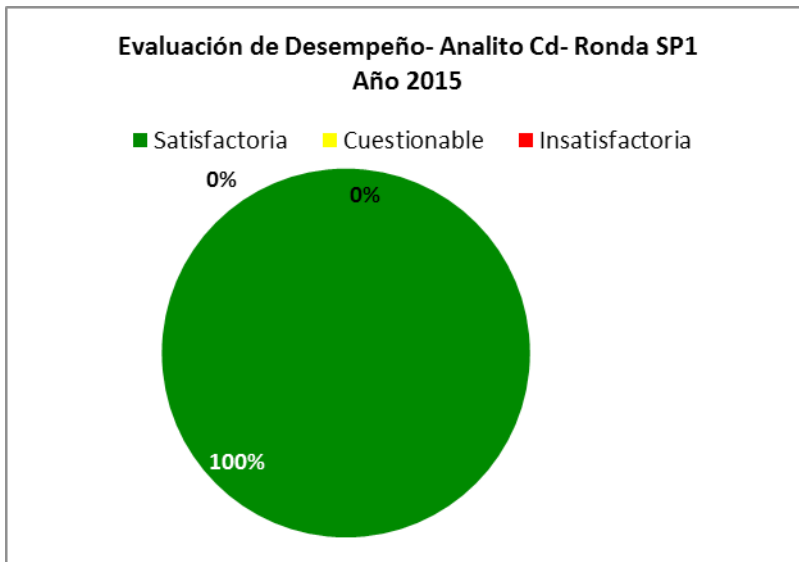
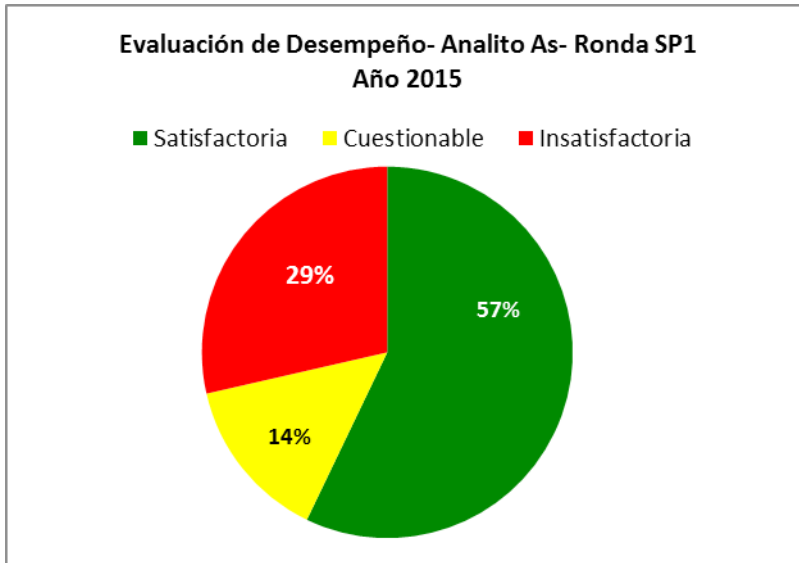


Gráfico N° 3

a) Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia para As.

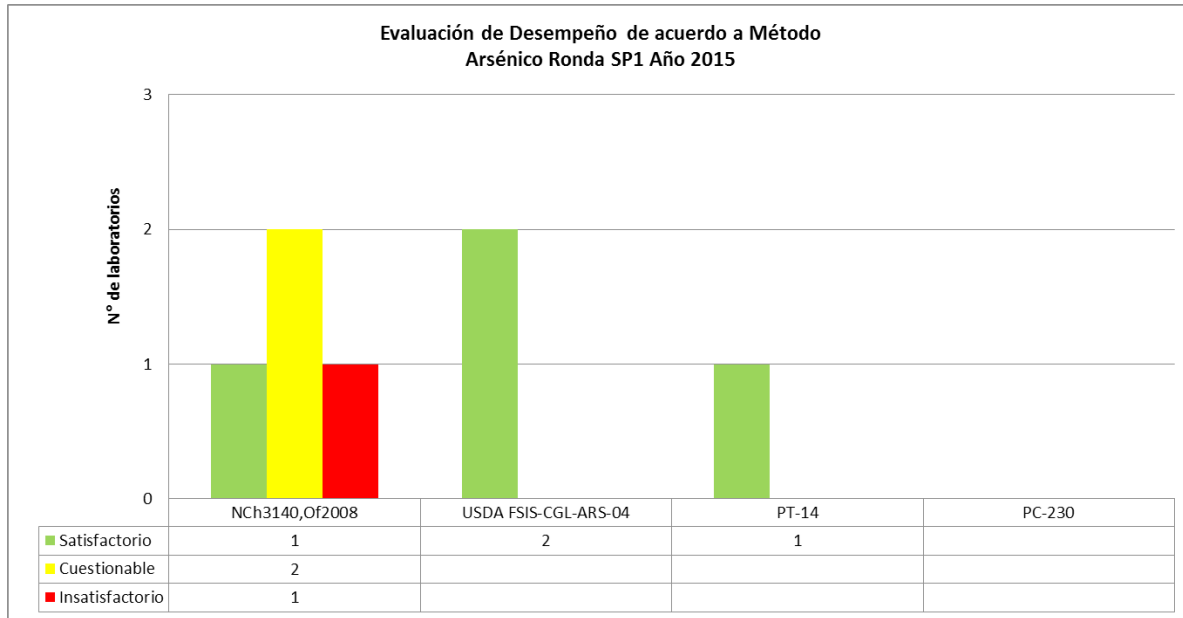


Gráfico N° 3

b) Gráfico de Evaluación de desempeño vs. Método de referencia para Cd.

