

PEEC  
PROGRAMA DE EVALUACION EXTERNA DE CALIDAD  
QUIMICA AMBIENTAL Y ALIMENTOS



INFORME RONDA DE ENSAYO DE  
INTERCOMPARACION

SUBPROGRAMA 12:  
"CARACTERIZACION DE RESIDUOS  
PELIGROSOS INORGANICOS"



Preparado por:  
Unidad de Coordinación de Laboratorios Ambientales  
Departamento de Salud Ambiental  
Instituto de Salud Pública de Chile





**INFORME DE ENSAYO INTERLABORATORIO  
PEEC – QUÍMICA DE ALIMENTOS Y AMBIENTAL**

**Resultados finales del Subprograma  
"Caracterización de Residuos Peligrosos Inorgánicos "  
PEEC- SP12 -2007  
Ronda N° 2**

Instituto de Salud Pública de Chile  
Av. Marathon 1000, Ñuñoa  
Santiago, Chile.

Teléfono: (56-2) 3507526.  
Fax: (56-2) 35075 89.  
Página Web:  
<http://www.ispch.cl/>  
[Red Respel](#)

## Índice

---

Lista de participantes.....	5
Profesionales participantes.....	5
Introducción.....	5
Material de ensayo - Envío.....	7
Cronograma .....	8
Análisis estadístico .....	8
Resultados informados por los participantes.....	10
Datos.....	10
Métodos.....	11
Análisis estadístico de los resultados informados .....	12
Evaluación del desempeño de los participantes.....	18
Comentarios y recomendaciones.....	19
Glosario.....	20
Referencias.....	21

## 1. Lista de Participantes

---

### **ALS ENVIROMENTAL**

LOS EBANISTAS 8521  
LA REINA  
SANTIAGO

### **CESMEC**

AVDA. MARATHON 2595  
MACUL  
SANTIAGO

### **SGS CHILE**

DIVISON AGROINDUSTRIAL  
IGNACIO VALDIVIESO 2409  
SAN JOAQUIN  
SANTIAGO

## 2. Profesionales Responsables

---

Los profesionales que colaboraron en el desarrollo de este trabajo fueron:

- Q.F. Soraya Sandoval (Coordinador de Ensayos Intercomparación Química de Alimentos y Ambiente)
- M.V. Luis Rodríguez (Estadístico ISP)
- Téc. Fabiola Muñoz
- Téc. Karina Gonzalez

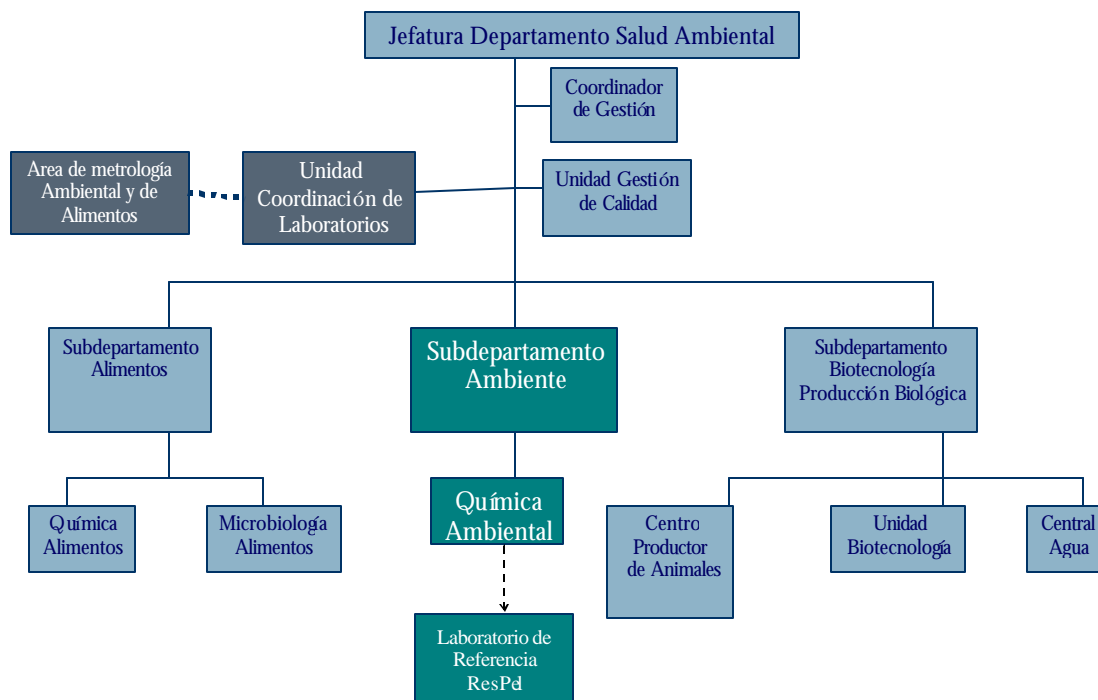
## 3. Introducción

---

El Instituto de Salud Pública (ISP), en cumplimiento de su función de Laboratorio Nacional de Referencia, normalizará las técnicas analíticas, procedimientos y metodologías para la caracterización de residuos peligrosos y evaluará anualmente a los laboratorios autorizados, por medio del programa de ensayo interlaboratorio, para determinar la fidelidad de éstos a las técnicas y procedimientos empleados y la confiabilidad de los resultados que obtienen.



El Departamento de Salud Ambiental del ISP, a través del Subdepartamento del Ambiente es el responsable de llevar a cabo esta función.



Como una herramienta para apoyar al Ministerio de Salud en el reconocimiento de los laboratorios de Residuos de Peligrosos, el área de Metrología del Departamento de Salud Ambiental del ISP, ha desarrollado 2 ensayos de aptitud el año 2007, para la caracterización de residuos peligrosos, en componentes inorgánicos y orgánicos. La primera programada para el primer semestre del 2007 y la segunda corresponde a un ensayo de intercomparación piloto programado para septiembre del 2007.

Los ensayos de aptitud mencionados, corresponden a ensayos de intercomparación y/o pruebas de desempeño, permiten evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas por los laboratorios, en este sentido son requeridos por los organismos acreditadores, con el fin de contar con mayores antecedentes que respalden la calidad de las prestaciones analíticas realizadas.

Por otra parte, son una herramienta valiosa del laboratorio para el sistema de aseguramiento de calidad, que permite hacer un diagnóstico del desarrollo de determinados ensayos y un aporte para el mejoramiento de la calidad de este.

Este informe corresponde a la 2ª Ronda de ensayos interlaboratorio del Subprograma 12 (SP12): "Caracterización de Residuos Peligrosos Inorgánicos", desarrollado por el PEEC – Química de Alimentos y Ambiental del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP). El año 2006 se realizó la primera ronda piloto.

#### 4. Material de Ensayo - Envío

---

El material de ensayo fue una muestra de material de referencia certificado adquirido por el ISP, se enviaron 2 frascos de 60 g correspondientes a muestra de ensayo y duplicado, denominados: ResPel Inorgánicos - matriz de suelo, con su respectiva codificación (Código de la Muestra). Los metales a analizar correspondieron a arsénico (As), bario (Ba), cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb), mercurio (Hg), selenio (Se) y plata (Ag)



Cada laboratorio recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis de plomo en duplicado. Los resultados fueron reportados en mg/L, por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente, con dos cifras decimales.

Se señalaron que las metodologías analíticas a utilizar para el desarrollo del ensayo de aptitud, para la caracterización de los Residuos peligrosos corresponden a las oficializadas por el Ministerio de Salud, a través de la Resolución Exenta N° 292/2005.



Además, se solicitó a los participantes que informaran el tipo de método analítico de medición de los metales utilizado para la realización de cada ensayo.

Se indicó a los participantes que se debía cumplir con las prácticas estándares de seguridad durante el desarrollo del ensayo y utilizar los elementos de protección personal adecuados al manipular el material de ensayo y al desarrollar la experiencia analítica.

El valor de referencia del material de ensayo es:

<b>Arsénico</b>	<b>9,51 mg/L</b>
<b>Bario</b>	<b>0,40 mg/L</b>
<b>Cadmio</b>	<b>7,45 mg/L</b>
<b>Cromo</b>	<b>1,36 mg/L</b>
<b>Plomo</b>	<b>2,76 mg/L</b>
<b>Mercurio</b>	<b>0,02 mg/L</b>
<b>Selenio</b>	<b>20,81 mg/L</b>
<b>Plata</b>	<b>0,99 mg/L</b>

## 5. Cronograma

---

Envío de Material de Ensayo	19/Junio/2007
Fecha límite de Envío de Resultados	19/Julio/2007
Envío Informe Final de Evaluación de Resultados	17/Agosto/2007

## 6. Análisis estadístico

---

### 6.1. Datos Inconsistentes:

Se evaluaron estadísticamente los datos inconsistentes en base a la desviación estándar de cada metal en estudio. Una vez establecido los datos aberrantes se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

En los casos en los cuales se informaron valores inferiores al límite de detección del método, se procedió a aplicar el *método estadístico de Nels-Akland*, este método permite la estimación de la concentración de la media en presencia de valores no detectables, para poder evaluar dichos resultados, para este fin el valor de límite de detección fue dividido por 2, siendo el resultado obtenido el evaluado en el ensayo de intercomparación.

### 6.2. Z-score:

Para poder comparar diferentes resultados de análisis cuantitativos, derivados de distintos métodos de análisis, material de ensayo y concentración del analito los resultados de los análisis cuantitativos obtenidos por los laboratorios son transformados a valores estándares (Z-score).

El Z-score estima el error que existe entre el resultado informado y el valor de referencia del material de ensayo, y la desviación estándar del material de referencia o de los participantes.

El z -score es definido por la siguiente ecuación , para esta evaluación:

$$Z = \frac{X - m}{s}$$

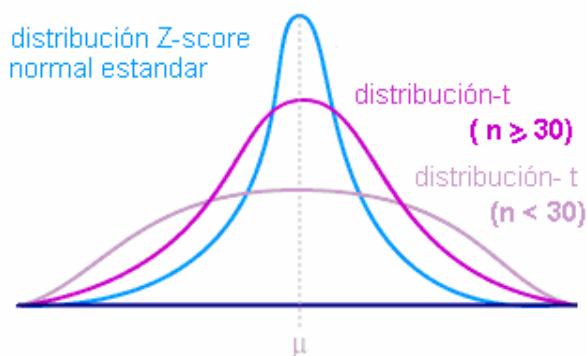
Donde:

Z= Valor Z -score

C = concentración reportada del analito en el material de ensayo

m = valor asignado o de referencia .

s = desviación estándar del material de referencia certificado.



En cualquier grupo de datos con distribución normal, los z-score s deberán estar entre el rango de  $\pm 2$  a  $\pm 3$  . Los criterios de aceptabilidad, están definidos por la puntuación obtenida por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

[ Z ] = 2: es decir, entre -2 y +2, el resultado del laboratorio es satisfactorio

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

[ Z ] = 3, el resultado del laboratorio no satisfactorio, es decir, insatisfactorio.

El laboratorio participante deberá ubicarse en las tablas y gráficos de acuerdo al código (confidencial) asignado a su laboratorio , el que fue notificado junto al envío de la muestra de ensayo.

Los resultados obtenidos del estudio de Z-score se encuentran en la tabla correspondiente.



## 7. Resultados informados por los participantes del PEEC

### 7.1.- DATOS

Los resultados enviados por los participantes pueden ser encontrados en la siguiente tabla:

**Tabla 1: Resultados recibidos por código**

Código Lab. / Cód. muestra	Analito	Resultado 1	Resultado 2	Promedio mg/L	Residuo peligroso
22-8225 / 2	Arsénico	8.73	8.80	8.77	Sí
	Bario	0.50	0.65	0.58	No
	Cadmio	7.12	7.40	7.26	Sí
	Cromo	0.73	0.85	0.79	No
	Plomo	2.41	2.55	2.48	No
	Mercurio	0.002	0.002	0.002	No
	Selenio	20.70	20.30	20.50	Sí
	Plata	0.78	0.85	0.82	No
24-6231 / 3	Arsénico	7.44	8.13	7.79	Sí
	Bario	<0.5	<0.5	<0.5	No
	Cadmio	5.34	5.67	5.50	Sí
	Cromo	0.48	0.48	0.48	No
	Plomo	1.63	1.68	1.66	No
	Mercurio	0.02	0.02	0.02	No
	Selenio	15.95	18.20	18.20	Sí
	Plata	0.38	0.40	0.40	No
24-8317 / 1	Arsénico	6.22	6.63	6.43	Sí
	Bario	<5	<5	<5	No
	Cadmio	5.30	5.90	5.60	Sí
	Cromo	0.58	0.49	0.54	No
	Plomo	1.11	1.29	1.20	No
	Mercurio	0.030	0.030	0.03	No
	Selenio	16.71	17.77	17.24	Sí
	Plata	0.52	0.58	0.55	No

## 7.2.- Métodos

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de arsénico en estudio se encuentran a continuación:

**Tabla 2: Métodos de Análisis de Residuos Peligrosos**

Código Laboratorio	Analito	Método utilizado	Rango Curva de calibración (mg/L)	Limite de detección (mg/L)	U Incertidumbre (mg/L)
22-8225	Arsénico	Std.Methods 3111 -B	2,0 a 10,0	0,500	0,500
	Bario	Std.Methods 3111 -D	0,20 a 1,0	0,100	0,050
	Cadmio	Std.Methods 3111 -B	4,0 a 10,0	0,050	0,400
	Cromo	Std.Methods 3111 -B	0,50 a 2,0	0,050	0,070
	Plomo	Std.Methods 3111 -B	1,0 a 4,0	0,100	0,200
	Mercurio	Std.Methods 3112 -B	0,01 a 0,1	0,001	0,001
	Selenio	Std.Methods 3111 -B	10,0 a 30,0	0,500	0,800
	Plata	Std.Methods 3111 -B	0,2 a 1,0	0,050	0,780
24-6231	Arsénico	US EPA SW-846 Test	0 a 20	0,005	---
	Bario	US EPA SW-846 Test	0 a 5,0	0,500	---
	Cadmio	US EPA SW-846 Test	0 a 3,0	0,002	---
	Cromo	US EPA SW-846 Test	0 a 3,0	0,020	---
	Plomo	US EPA SW-846 Test	0 a 3,0	0,050	---
	Mercurio	US EPA SW-846 Test	0 a 0,20	0,001	---
	Selenio	US EPA SW-846 Test	0 a 20	0,050	---
	Plata	US EPA SW-846 Test	0 a 3,0	0,010	---
24-8317	Arsénico	EPA 1311	2,5 a 25,0	0,200	0,900
	Bario	EPA 1311	2,5 a 10,0	5,000	1,000
	Cadmio	EPA 1311	0,25 a 1,00	0,050	0,800
	Cromo	EPA 1311	0,5 a 2,5	0,100	0,100
	Plomo	EPA 1311	1,0 a 5,0	0,200	0,200
	Mercurio	EPA 1311	0,01 a 1,00	0,010	0,010
	Selenio	EPA 1311	2,5 a 25,0	0,050	2,500
	Plata	EPA 1311	1,0 a 5,0	0,200	0,100

El método oficial para determinar la característica de toxicidad por lixiviación es el test TCLP EPA- 1311.

Es importante que los laboratorios reevalúen el valor de incertidumbre de sus métodos, debido a que en muchos casos el valor de la incertidumbre en relación al limite de detección o rango de trabajo es notoriamente elevado.

## 8. Análisis estadístico de los resultados informados

En relación a la determinación de datos aberrantes informados, se determinó en base a la SD del Material de Referencia, en relación a esto solo se encontró un resultado aberrante para el analito bario.

Respecto a los datos obtenidos del análisis estadístico, en la siguiente tabla se señalan, los antecedentes trabajados:

**TABLA 3: RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO**

	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	Ag
N	3	3	3	3	3	3	3	3
Valor de referencia, mg/L	9,51	0,40	7,45	1,36	2,76	0,02	20,81	0,99
SD	1,36	0,12	1,07	0,31	0,75	0,01	2,22	0,53
N° outliers	0	1	0	0	0	0	0	0

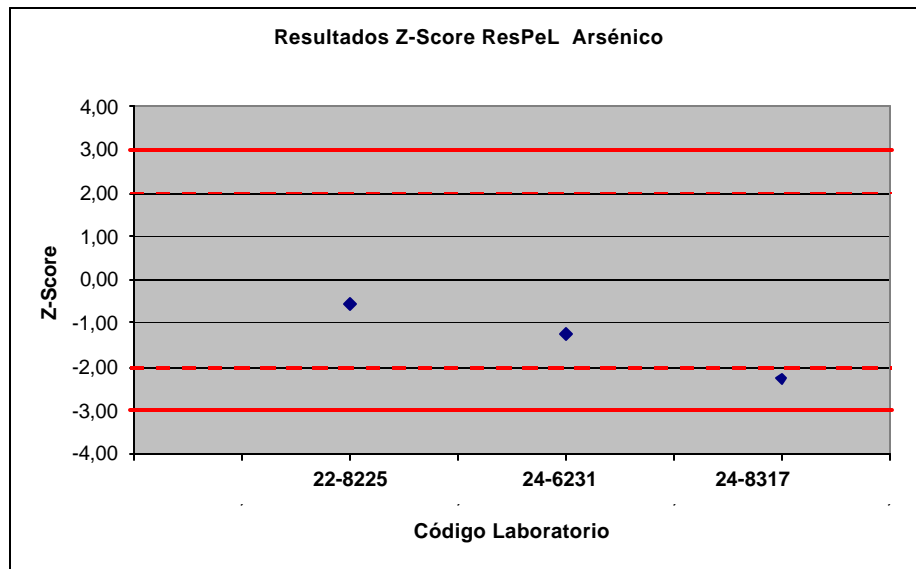
En relación a los cálculos de valores Z-Score, los resultados obtenidos se observan en la siguiente tabla:

**TABLA 4: Resultados Z-Score por Analito**

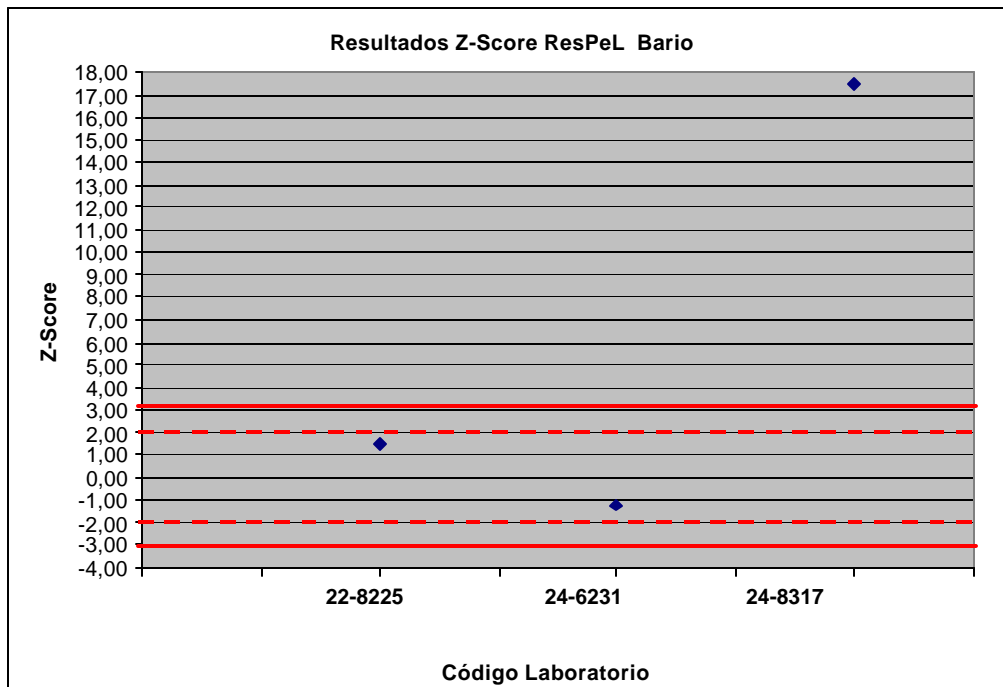
Código Laboratorio	Z-Score As	Z-Score Ba	Z-Score Cd	Z-Score Cr	Z-Score Pb	Z-Score Hg	Z-Score Se	Z-Score Ag
22-8225	-0,54	1,50	-0,18	-1,84	-0,37	-1,80	-0,14	-0,32
24-6231	-1,26	-1,25	-1,82	-2,84	-1,47	0,00	-1,18	-1,11
24-8317	-2,26	17,50	-1,73	-2,65	-2,08	1,00	-1,61	-0,83

A continuación el gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios para plomo. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

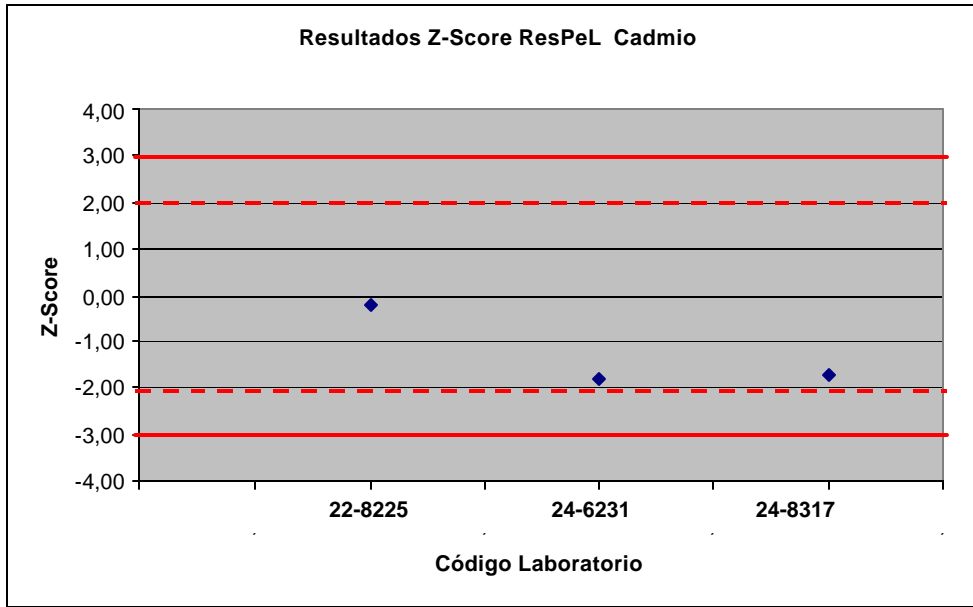
**Gráficos: Comportamiento de Z-score por códigos.**



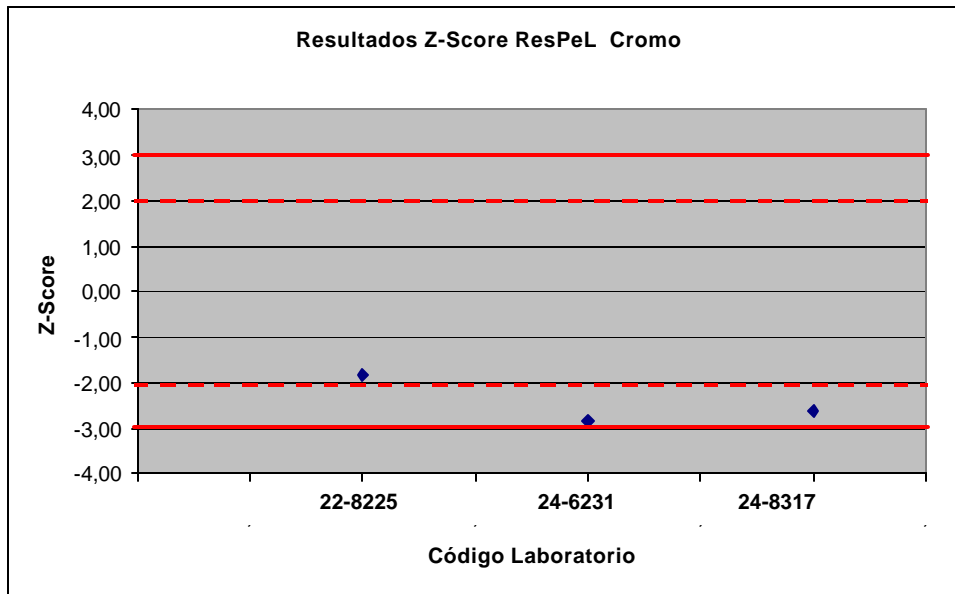
Dos de los tres resultados informados son satisfactorios, el resultado informado por el laboratorio código 24 -8317 es levemente cuestionable.



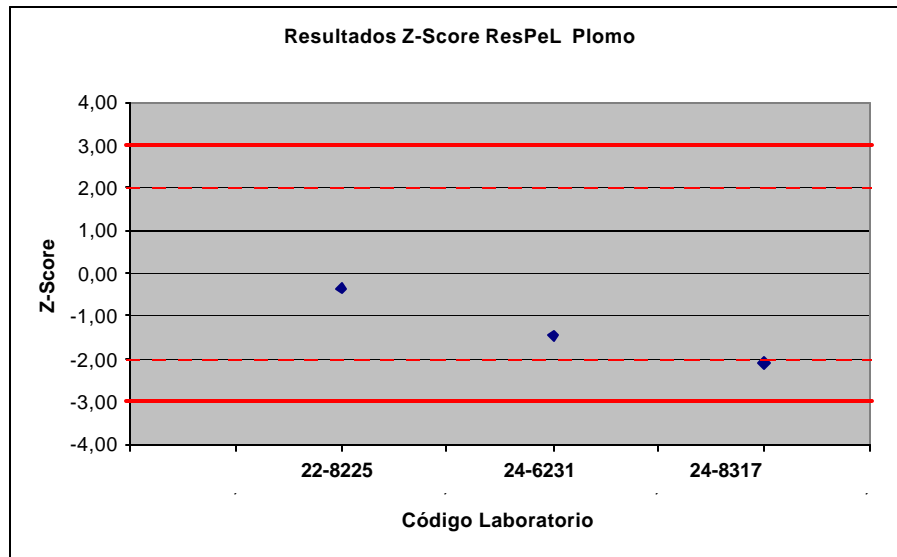
Dos de los tres resultados informados son satisfactorios, el resultado informado por el laboratorio código 24 -8317 es aberrante.



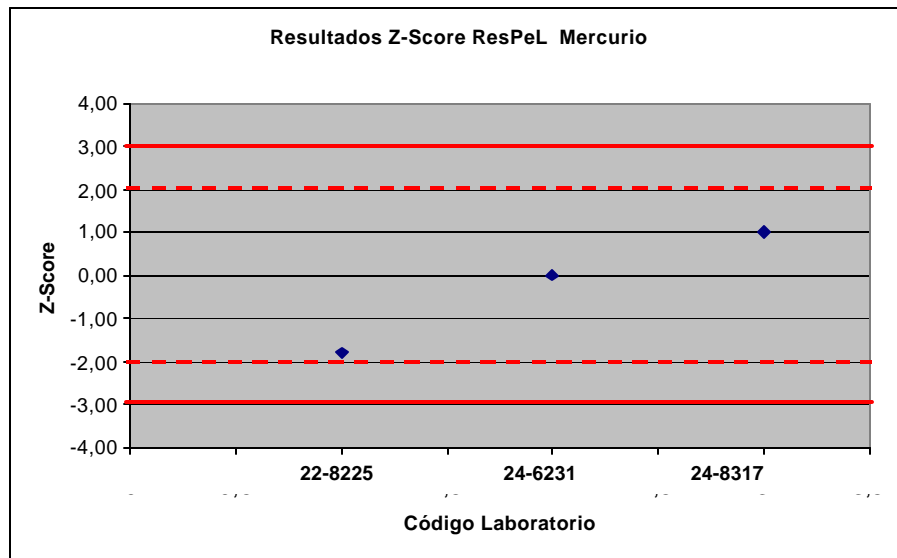
Los tres resultados informados son satisfactorios.



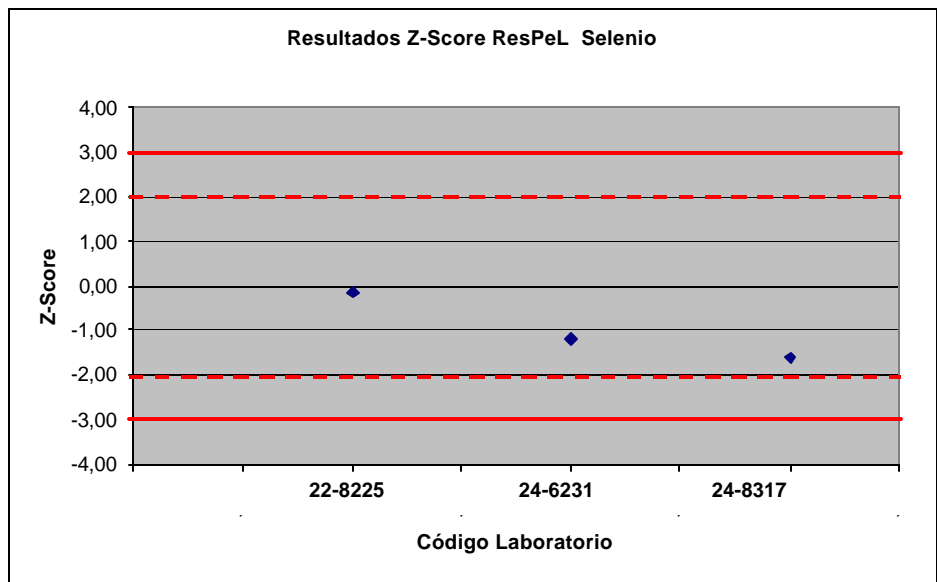
Dos de los tres resultados informados son cuestionables, el resultado informado por el laboratorio 22-8225 es satisfactorio.



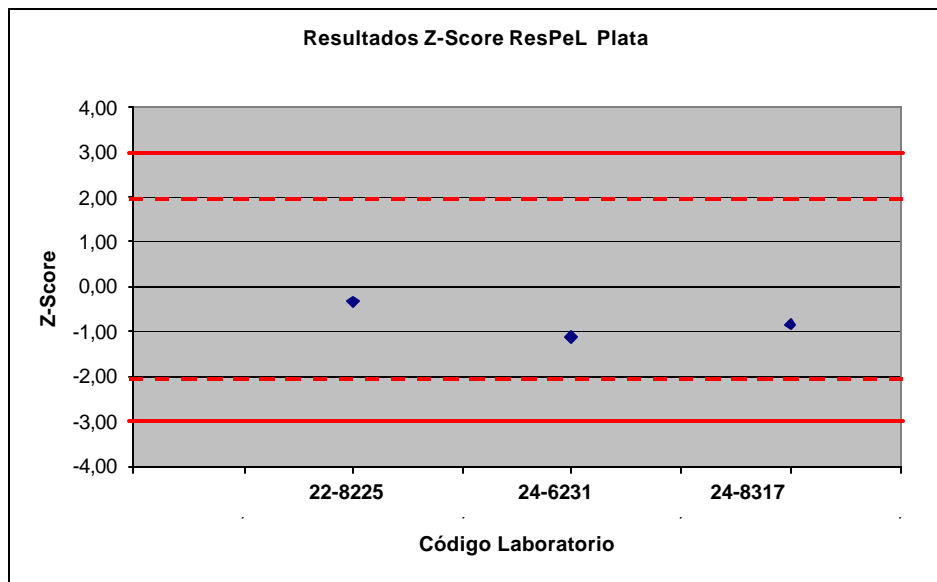
Dos de los tres resultados informados son satisfactorios, el resultado informado por el laboratorio código 24 -8317 es levemente cuestionable.



Los tres resultados informados fueron satisfactorios.



Los tres resultados informados fueron satisfactorios.



Los tres resultados informados fueron satisfactorios.

De acuerdo al *Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos* (Decreto Supremo N° 148), se considerara que tiene la característica de peligroso cuando el test de lixiviación arroja concentraciones superiores para cualquiera de las sustancias señaladas en el artículo 14.

En la siguiente tabla, se señalan las concentraciones máximas permisibles (CMP) para los analitos incluidos en este ensayo de aptitud:

Analito	CMP ( mg/L)
Arsénico	5
Bario	100
Cadmio	1
Cromo	5
Plomo	5
Mercurio	0,2
Selenio	1
Plata	5

En este sentido, los resultados in formados por los laboratorios fueron:

Analito	Código Laboratorio		22-8225		24-6231		24-8317	
	Valor de referencia mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso	Promedio mg/L	Residuo peligroso
Arsénico	9.51	Sí	8.77	Sí	7.79	Sí	6.43	Sí
Bario	0.40	No	0.58	No	<0.5	No	<5	No
Cadmio	7.45	Sí	7.26	Sí	5.50	Sí	5.60	Sí
Cromo	1.36	No	0.79	No	0.48	No	0.54	No
Plomo	2.76	No	2.48	No	1.66	No	1.20	No
Mercurio	0.02	No	0.002	No	0.02	No	0.03	No
Selenio	20.81	Sí	20.50	Sí	18.20	Sí	17.24	Sí
Plata	0.99	No	0.82	No	0.40	No	0.55	No

Todos los laboratorios evaluaron correctamente la peligrosidad de los metales en estudio. Siendo los resultados en este ámbito 100% satisfactorios.



## 9. Evaluación de desempeño

En relación a la evaluación de desempeño de los laboratorios, respecto al análisis de metales en el suelo correspondiente a un residuo peligroso. Se asignó de acuerdo al Z-score obtenido una puntuación, para obtener una calificación en el análisis de Caracterización de Residuos peligrosos Inorgánicos.

Z-Score	Puntaje
$Z \leq 1$	7
$1 < Z \leq 2$	5
$2 < Z \leq 3$	3
$Z > 3$	1

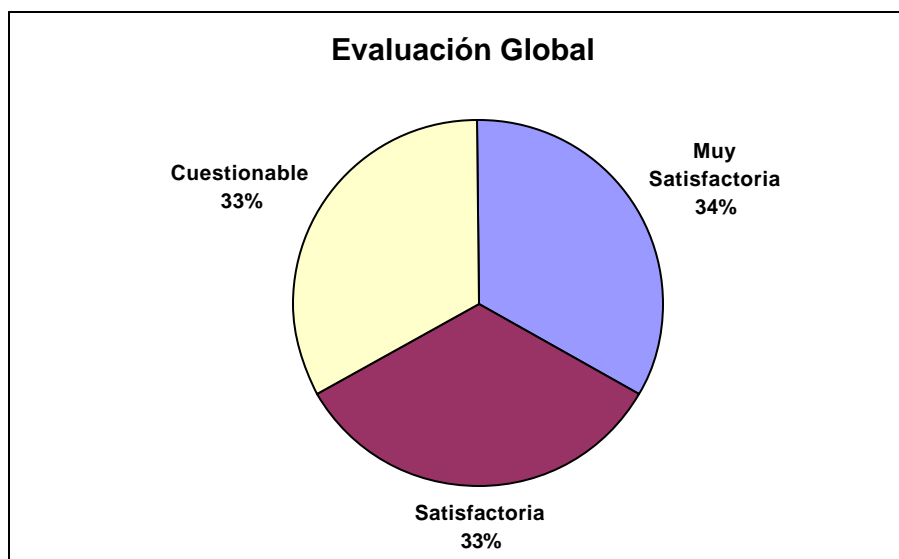
Respecto al puntaje la evaluación en cuanto a calificación es la siguiente:

- 7 : Altamente satisfactoria o muy satisfactoria
- 6-5: Satisfactoria
- 4-3: Cuestionable
- 1-2: Insatisfactoria

La calificación respecto de la evaluación global por laboratorio es la siguiente:

Cód. Lab	CALIFICACION								Promedio	Evaluación
	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se	Ag		
22-8225	7	5	7	7	7	5	7	7	7	Muy Satisfactoria
24-6231	5	5	5	3	5	7	5	5	5	Satisfactoria
24-8317	3	1	5	3	4	7	5	7	4	Cuestionable

En relación a la distribución de calificación de los laboratorios en valores de porcentaje los resultados obtenidos son:



## 9. Comentarios y Recomendaciones

---

1. En relación a los analitos cadmio, mercurio, selenio y plata los tres laboratorio informaron resultados con una evaluación satisfactoria ( Z-Score  $\leq 2$ ).
2. El laboratorio código 24-8317, presento resultados cuestionables para los analitos; arsénico, cromo y plomo.
3. Se presentó un solo resultado aberrante en el presente ensayo de aptitud, para el analito Bario ( Z -Score : + 17,50) .
4. El laboratorio código 24-6231 solo presento un resultado cuestionable para el analito cromo.
5. De los tres laboratorios participantes, dos obtuvieron una evaluación global satisfactoria en cuanto a la cuantificación de los analitos.
6. La evaluación de peligrosidad por analito fue 100% satisfactoria para los 3 laboratorios.
7. Se recomienda a los laboratorios que determinaron la incertidumbre de sus métodos, que evalúen el valor de incertidumbre obtenido, debido, a que en muchos casos supera el valor de referencia.
8. Sin duda, la alícuota de 3 laboratorios participantes, es muy pequeña para poder evaluar otros aspectos, esperamos que el próximo año aumente el número de participantes para esta ronda.

## 10. Glosario

---

**Calibración:** Conjunto de operaciones que permiten establecer, en condiciones específicas, la relación existente entre los valores indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida material o un material de referencia, y los valores correspondientes a una magnitud obtenidos mediante un patrón de referencia.

**Certificado del Material de Referencia:** Documento que acompaña a un material de referencia certificado que establece el valor, y su incertidumbre de medida asociada, de una o más de sus propiedades, y confirma que se han seguido los procedimientos necesarios para asegurar su validez y trazabilidad.

**Criterios de Aceptabilidad:** Exigencias de una característica de funcionamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados fiables.

**Desviación estándar (DS):** Es la medida de cómo se dispersan los valores alrededor de la medida en la distribución de valores.

**Desviación estándar residual:** Medida que refleja la dispersión de los valores procedentes de la diferencias entre las señales observadas y las predichas denominadas residuos.

**Lixiviado:** Líquido que ha percolado o drenado a través de un residuo y que contiene componentes solubles en este.

**Material de Referencia (MR):** Es el material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y están bien definidos para permitir utilizarlos para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición o la asignación de valores a los materiales.

**Materia de Referencia Certificado (MRC):** Es el material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad con una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad, y para la cual, cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre, con la indicación de un nivel de confianza.

**Valor de Referencia:** Un valor que sirve como referencia de comparación previamente acordada y el cual deriva de:

A.- Un valor establecido o teórico, basado en principios científicos.

B.- Un valor asignado o certificado, basado en el trabajo experimental de algunas organizaciones nacionales e internacionales.

C.- Un valor consensuado o certificado, basado en el trabajo experimental colaborativo bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería.

D.- Cuando a), b) y c) no están disponibles, la experimentación de una cantidad (mensurable), es decir, la medida de una población especificada de medidas.

**Promedio:** Valor más representativo de un grupo de datos.

**Residuo:** También llamado desecho, corresponde a una sustancia, elemento u objeto que el generador elimina, se propone eliminar o está obligado a eliminar.

**Residuo Peligroso (ResPel):** Es un residuo o mezcla de residuos que presentan riesgo para la salud pública y/o efectos adversos al medio ambiente, ya sea directamente o debido a su manejo actual o previsto.

**z-score:** Puntuación estadística estándar, puntuación típica, puntuación de la Z. Corresponde a una puntuación estadística. El Z-score es el valor de una medida en un individuo dado comparado con un grupo similar, se calcula, en base a la media y la desviación estándar del grupo o el valor de referencia establecido, es decir, representa el número de DS por sobre o por debajo del valor medio o de referencia

## 11. Referencias

---

1. ISO Guide 43-1. 1997 (E). Development and Operation of Laboratory Proficiency Testing.
2. ILAC-G13:2000. Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
3. Abdi, H. (2007). [Z-scores](#). In N.J. Salkind (Ed.), *Encyclopedia of Measurement and Statistics*. Thousand Oaks, CA: Sage.
4. "Robust Statistics: a Method of Coping with Outliers". Royal Society of Chemistry, Analytical Methods Committee, N° 6, Apr 2001.
5. Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos. Dto. Sup. N° 148, 12 de Junio de 2003, D. Of. 16 de Junio de 2004. Ministerio de Salud.
6. Resolución N° 292 /2005. Fija las metodologías para caracterización de Residuos peligrosos. Ministerio de Salud.
7. Reglamento de Laboratorios Privados de Salud Pública de Caracterización de Residuos Peligrosos. Dto. N° 173 / 2005. Ministerio de Salud.
8. Aplicación del Reglamento de Laboratorios Privados de Caracterización de Residuos Peligrosos. Circular A15/40 Ministerio de Salud.