

**PROGRAMA DE EVALUACIÓN EXTERNA DE LA CALIDAD
INFORME FINAL DE ENSAYO DE APTITUD
PEEC SP12
SUBPROGRAMA: Caracterización de Residuos
Peligrosos Inorgánicos**



DEPARTAMENTO DE SALUD AMBIENTAL
SECCION METROLOGÍA AMBIENTAL Y DE ALIMENTOS

Departamento Salud Ambiental
Instituto de Salud Pública de Chile
Avda. Marathón 1000, Ñuñoa
Santiago de Chile

Coordinador PEEC

Leonor Esquivel M.
V. 0. 9.11. 2011

Autorizado por

Rubén Verdugo C.

metrologia@ispch.cl

Teléfono: (56)(2)5755475

CONTENIDO

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

1. Lista de Participantes

ALS Patagonia S.A, División ALS Environmental, sede Santiago	Santiago	Chile
Departamento de Química y Minerales Sede Santiago- División Química CESMEC S.A	Santiago	Chile
Laboratorio Ambiental de SGS Chile Ltda.	Santiago	Chile
Laboratorio de Referencia Ambiental. Instituto de Salud Pública de Chile	Santiago	Chile

2. Responsables

Las personas que colaboraron en el desarrollo de esta ronda fueron:

- Leonor Esquivel (Coordinador PEEC)
- Marcelo Soto
- Rosario Montecinos

3. Introducción

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

El Departamento de Salud Ambiental del Instituto de Salud Pública, a través de la Sección Metrología Ambiental y de Alimentos es la unidad responsable de proveer ensayos de aptitud para la caracterización de residuos peligrosos. Lo que permite evaluar la calidad de las actividades analíticas desarrolladas en el área de residuos peligrosos por los laboratorios, además, son requeridos por los organismos acreditadores, con el fin de contar con mayores antecedentes que respalden el buen desempeño de las prestaciones analíticas realizadas.

Este informe corresponde a la Ronda de Ensayos Aptitud del Subprograma 12 (SP12): "Caracterización de Residuos Peligrosos Inorgánicos", desarrollado por el PEEC – Química Ambiental y de Alimentos del Instituto de Salud Pública de Chile.

4. Ítem de Ensayo - Envío

El ítem de ensayo enviado corresponde a un Material de Referencia Certificado en matriz de suelo adquirido por el Instituto a RTC Corporation.

A los participantes les fue enviado dos Materiales de ensayo (muestra y duplicado) cada uno de los cuales contenía aproximadamente 50 g de residuo peligroso en matriz de suelo, con su respectiva codificación (Código de la Muestra) y denominados: ResPel inorgánicos.

Los analitos a analizar correspondieron a diferentes metales que se encuentran dentro de la definición de residuos peligrosos expresados en el Reglamento Sanitario sobre manejo de Residuos peligrosos Decreto 148.

Cada participante recibió las instrucciones para manipular el material de ensayo y realizar el análisis.

Los resultados solicitados fueron reportados en mg/L. Esta información fue entregada por los participantes en la planilla de resultados Excel correspondiente.

Se señaló 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 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.

Los valores de referencia señalados en el certificado del material de ensayo son:

Analito	Valor	U (K=1.96)
Arsénico (As)*	8,61	0,442
Cadmio (Cd)*	7,30	0,351
Plomo (Pb)*	2,54	0,182
Selenio (Se)*	21,1	0,845

* Trazable NIST SRM

5. Cronograma

Envío de material de ensayo	31 de Agosto de 2011
Fecha límite de envío de resultados	28 de Septiembre de 2011
Publicación informe de ensayo de aptitud (*)	28 de octubre de 2011

(*) Fecha envío informe preliminar

6. Análisis Estadístico

Se evaluaron estadísticamente los datos anómalos en base al método estadístico de Grubbs. Una vez establecido los datos anómalos, sin ser estos excluidos, se procedió a realizar el análisis estadístico basado en el Z-score.

Los laboratorios que reportaron sus resultados como “ < “ ó “ >”, no son evaluados.

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 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:

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

Donde:

Z= Valor Z-score

X= 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 del ensayo de aptitud, fue calculada en base al modelo estadístico de Horwitz. El valor de Horwitz es reconocido como un criterio de “adecuación para los fines establecidos” en los ensayos de aptitud.

$$\sigma = 0,02 c^{0,8495}$$

Donde:

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

En cualquier grupo de datos con distribución normal (Ver figura 1), los z-scores deberán estar entre el rango de ± 2 a ± 3.

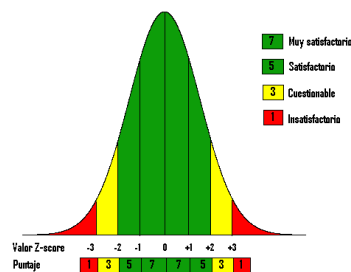


Figura 1

Los criterios de aceptabilidad, están definidos por el valor obtenido 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] < 3 : es decir, entre -2,01 y < -3 y; entre +2,01 y < +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.

Cabe señalar que para los fines del ensayo de aptitud es la evaluación Z-score individual (por analito) la que debe ser considerada como el resultado del análisis estadístico del presente interlaboratorio. Solo con el fin de realizar una evaluación global de desempeño del conjunto de los analitos, se asignó un puntaje a cada valor Z-score obtenido para cada analito y se calculó el promedio obtenido por el laboratorio. Esta evaluación solamente entrega una visión general del desempeño del laboratorio en el ámbito de los componentes inorgánicos por estos analizados.

Valor Z-score	Puntaje
$Z \leq 1$	7
$[1] < Z \leq [2]$	5
$[2] < Z \leq [3]$	3
$Z > [3]$	1

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

7 : Altamente satisfactoria o muy satisfactoria

6-5: Satisfactoria

4-3: Cuestionable

1-2: Insatisfactoria

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.

7. Resultados Informados por los Participantes del PEEC

7.1.- DATOS

3 de los 4 laboratorios participantes enviaron su respuesta (75% respuesta). Los resultados enviados por los participantes pueden ser encontrados en la tabla N° 2.

7.2.- MÉTODOS

Los métodos informados por los Laboratorios que fueron utilizados para la determinación de analitos en estudio corresponden al método EPA-1311.

8. Análisis Estadístico de los Resultados Informados

Debido a que se cuenta con 3 datos no es posible realizar estudio de resultados anómalos (aberrantes) por el Test de Grubbs.

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

TABLA N°1 RESUMEN ANALISIS ESTADISTICO

Analito Dato	Arsénico mg/L	Cadmio mg/L	Plomo mg/L	Selenio mg/L
N	3	3	3	3
Valor de referencia mg/L	8,61	7,30	2,54	21,1
σ_{pt}	0,99	0,87	0,35	2,13

Se realizó la determinación Z-Score de los analitos presentes en el material de referencia, los resultados obtenidos se encuentran en tabla N° 3.

Los gráficos de dispersión lineal, sobre los resultados Z-score obtenidos por los laboratorios se encuentran en los anexos. Indicándose los límites de satisfactorio y cuestionable.

Más abajo, se señalan las concentraciones máximas permisibles (CMP) para los analitos incluidos en este ensayo de aptitud, que presentará característica de toxicidad extrínseca cuando el test de toxicidad por lixiviación arroje concentraciones superiores a las señaladas en el cuadro N°1:

Analito	CMP (mg/L)
Arsénico	5
Cadmio	1
Plomo	5
Selenio	1

Cuadro N°1: Concentraciones Máximas Permisibles de analitos en evaluación

En este sentido, las concentraciones reportadas para el material de referencia son:

Analito	Valor de referencia mg/L	Peligrosidad
Arsénico	8,61	Sí
Cadmio	7,30	Sí
Plomo	2,54	No
Selenio	21,1	Sí

9. Evaluación de Desempeño

La calificación respecto de la evaluación global por laboratorio está expuesta en la tabla N° 4 y los gráficos en los anexos.

10. Comentarios y Sugerencias

1. De los 4 laboratorios adscritos, hubo sólo tres que informaron resultados.
2. Sólo un laboratorio obtuvo resultados satisfactorios para los 4 analitos.
3. Sugerimos a los laboratorios que cuenten con un Z-Score dentro del rango de cuestionables o cercano a sobrepasar el límite de evaluación satisfactoria, evaluar las posibles causas de desviación de resultados.
4. Existiendo valores de Z-Score muy superiores a [3] es importante que dichos laboratorios evalúen las causas del error del resultado, desde el punto de vista de cálculos de resultados y analítico, a fin de realizar las correspondientes medidas correctivas.
5. La versión oficial del presente informe se publicará en la página Web: www.ispch.cl

11. Glosario

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 o 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.

12. Referencias

1. ISO 13528:2005 (E). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
2. The International Harmonized Protocol for Proficiency testing of analytical chemistry laboratories (2006). Pure Appl. Chem. Vol78, pp 145-196.
3. AMC technical brief (2006). Representing data distribution with kernel density estimates.
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.

13. Anexos

Tabla N° 2. Resultados Reportados por los Laboratorios

Código Laboratorio	Código de Muestra	Arsénico mg/L	Cadmio mg/L	Plomo mg/L	Selenio mg/L	Método
QAA0411	2A/2B	5,62	11,76	4,93	23,13	EPA 1311
QAA0420	4A/4B	9,08	7,38	2,52	23,27	EPA 1311
QAA0423	1A/1B	11,88	7,91	2,09	21,41	EPA 1311

Tabla N°3. Valores de Z-score

Código Laboratorio	Arsénico	Evaluación As	Cadmio	Evaluación Cd	Plomo	Evaluación Pb	Selenio	Evaluación Se
QAA0411	-3,00	insatisfactorio	5,15	insatisfactorio	6,77	insatisfactorio	0,95	satisfactorio
QAA0420	0,47	satisfactorio	0,09	satisfactorio	-0,06	satisfactorio	1,02	satisfactorio
QAA0423	3,28	insatisfactorio	0,70	satisfactorio	-1,27	satisfactorio	0,15	satisfactorio

Tabla N°4. Valores Evaluación Global

Código Laboratorio	Arsénico	Cadmio	Plomo	Selenio	Promedio Puntaje	Evaluación
QAA0411	3	1	1	7	3	Cuestionable
QAA0420	7	7	7	7	7	Altamente Satisfactoria
QAA0423	1	7	5	7	5	Satisfactoria

Gráfico N° 1: Distribución de datos Z-Score para As

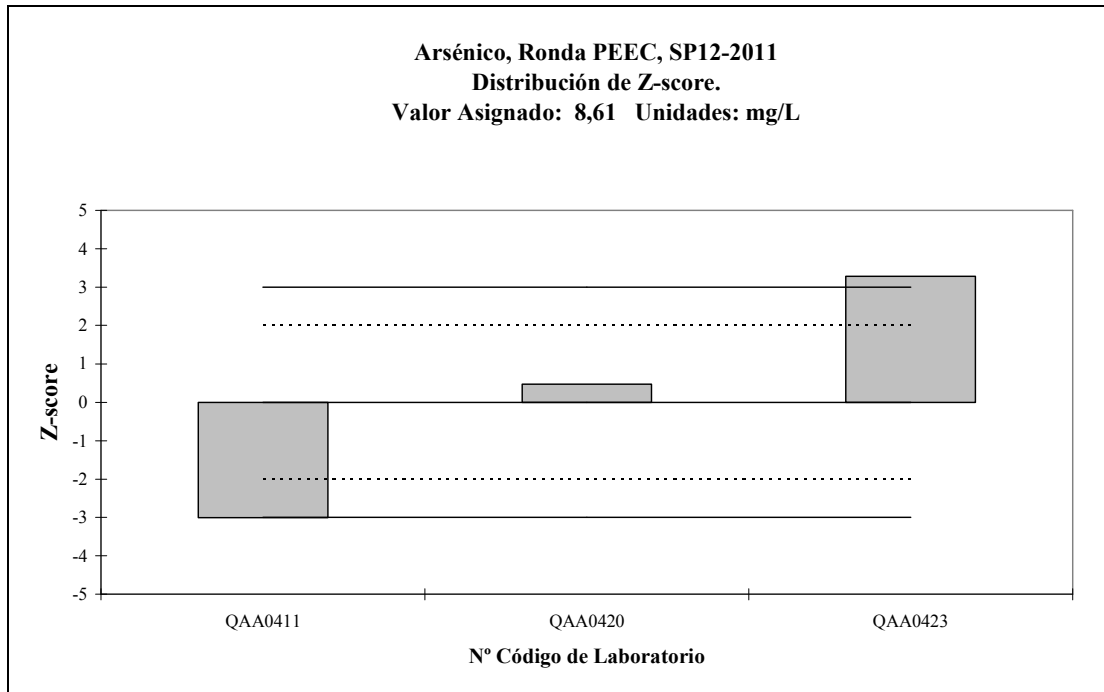


Gráfico N° 2: Distribución de datos Z-Score para Cd

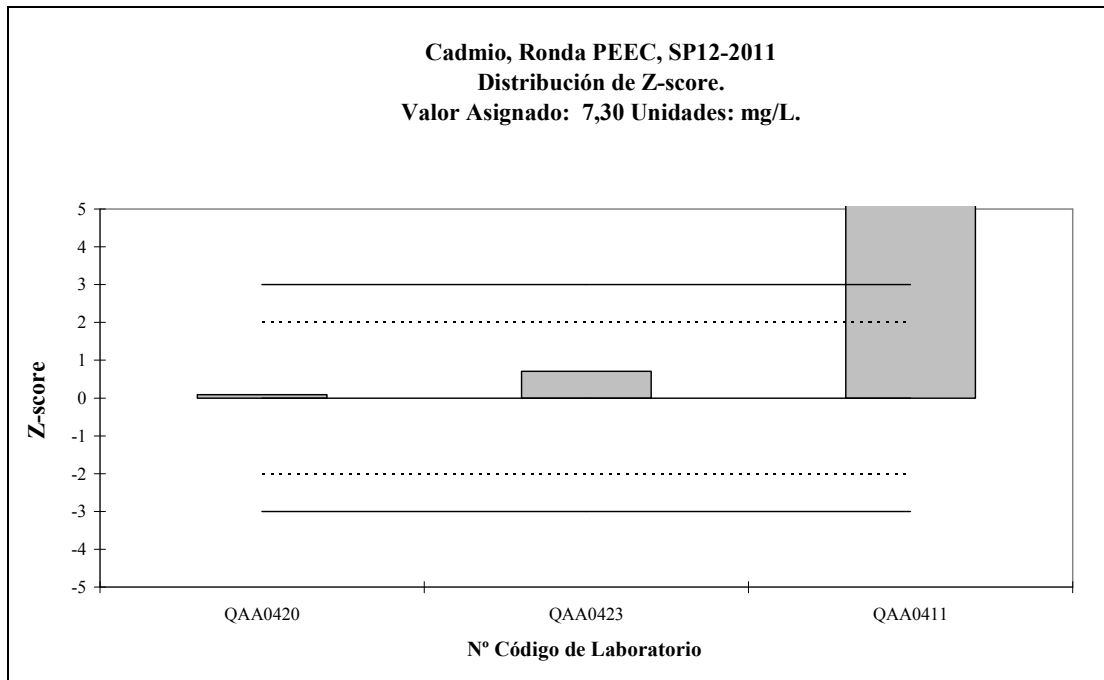


Gráfico N° 3: Distribución de datos Z-Score para Pb

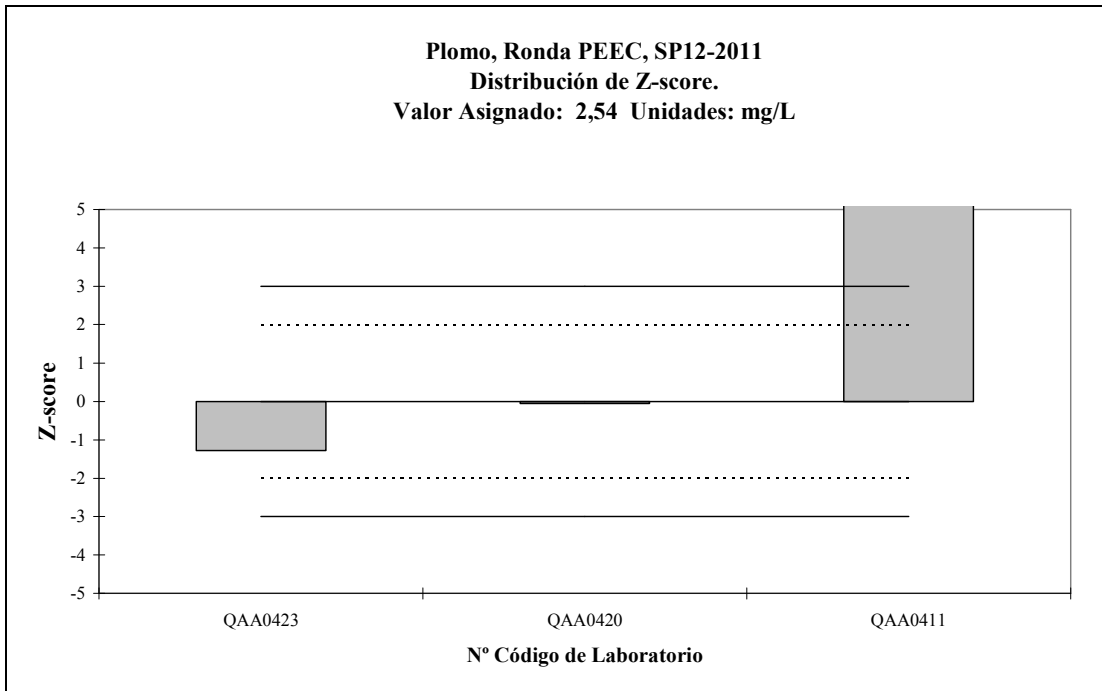


Gráfico N° 4: Distribución de datos Z-Score para Se

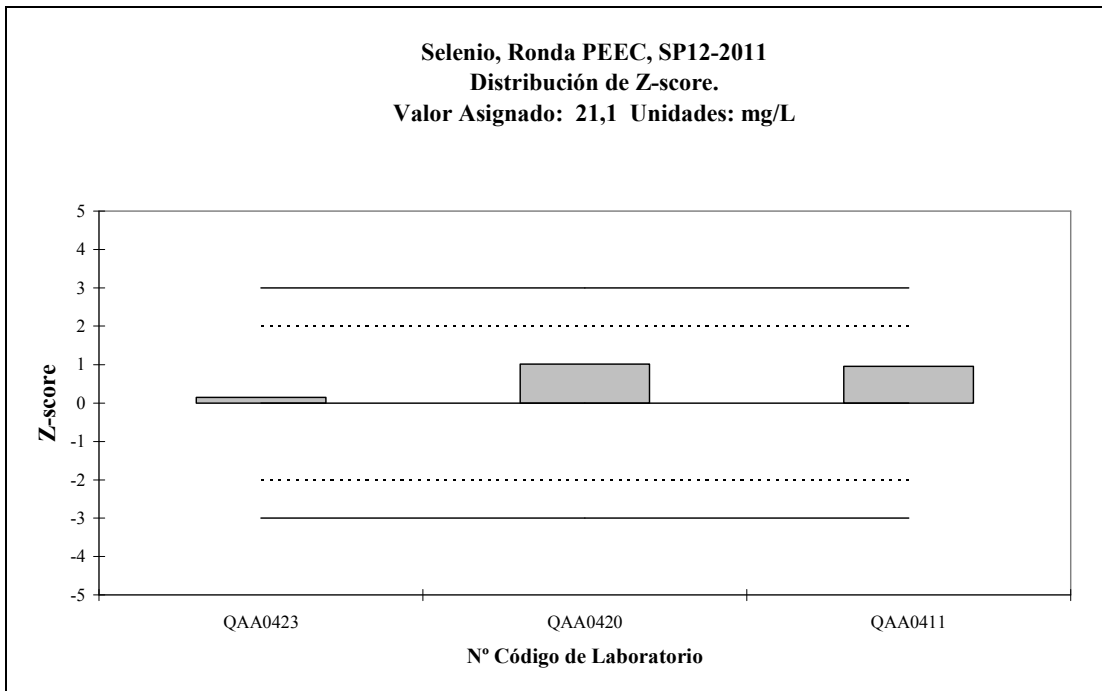


Gráfico 5: Evaluación de Desempeño As

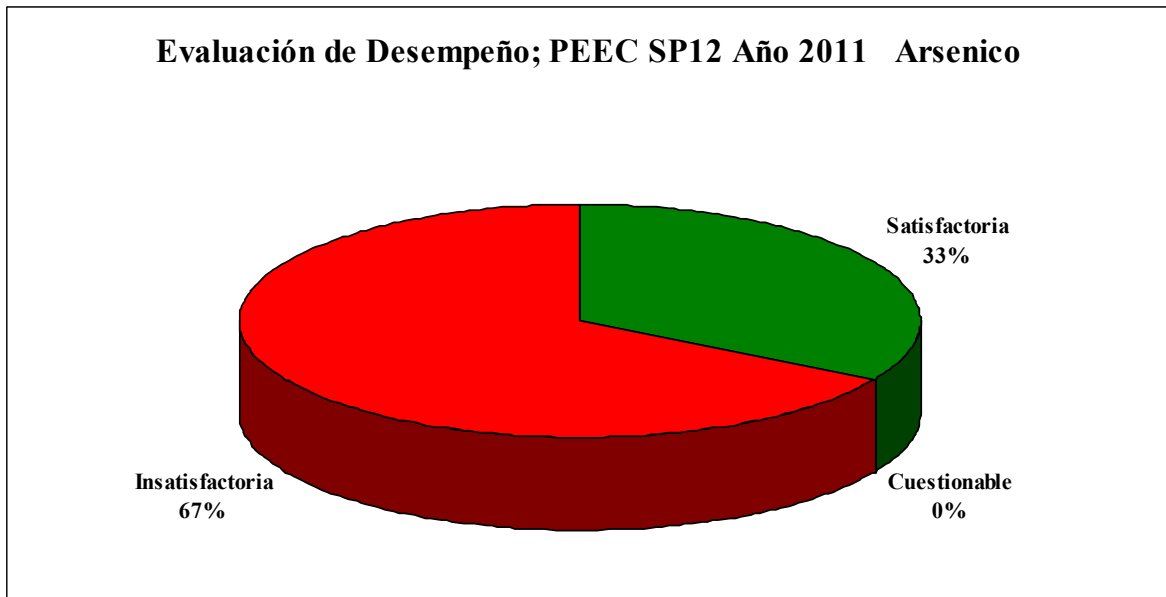


Gráfico 6: Evaluación de Desempeño Cd

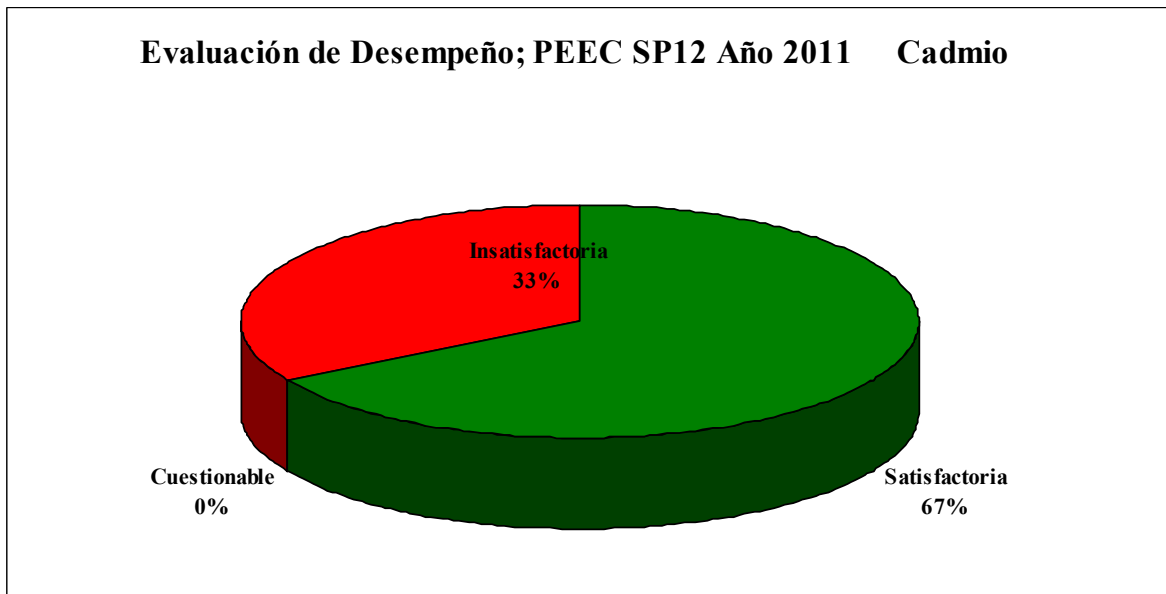


Gráfico 7: Evaluación de Desempeño Pb

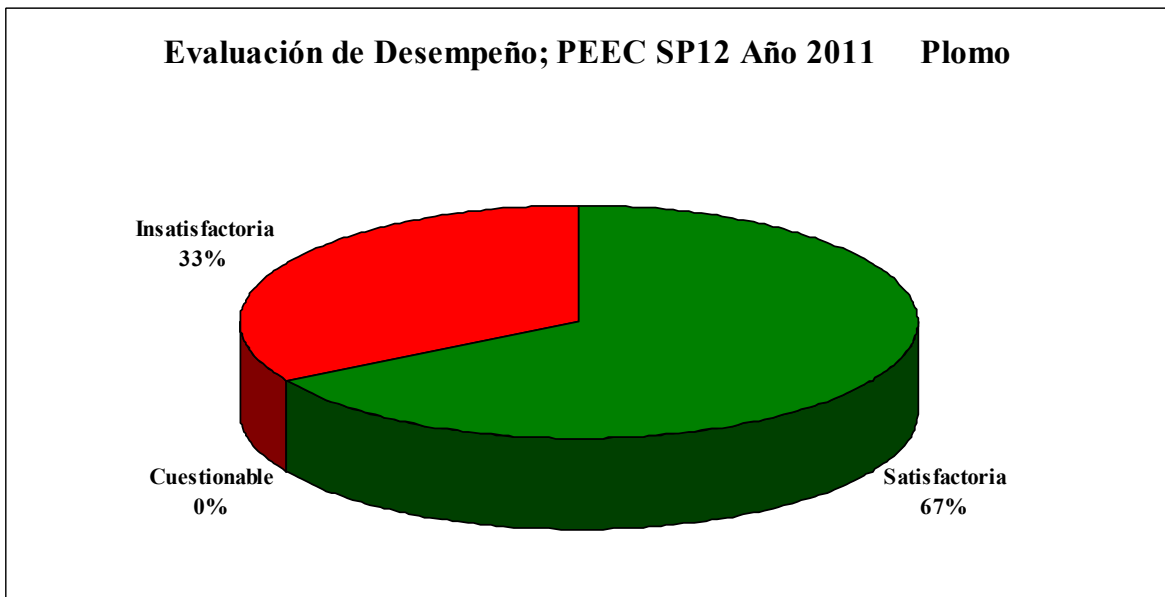


Gráfico 8: Evaluación de Desempeño Se

