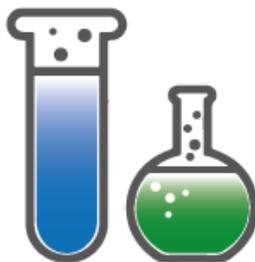


**INFORME DE RESULTADOS ENSAYO DE APTITUD  
(PROFICIENCY TEST)  
EA-SMA-02-20**

**Análisis Químico de Aguas Residuales  
(QAR)**

Departamento de Análisis Ambiental  
Superintendencia del Medio Ambiente

*(Department of Environmental Analysis  
Superintendency for the Environment)*



**INFORME DE RESULTADOS ENSAYO DE APTITUD  
(PROFICIENCY TEST)  
EA-SMA-02-20**

**Análisis químico de Aguas Residuales  
(QAR)**

Departamento de Análisis Ambiental  
Superintendencia del Medio Ambiente

*(Department of Environmental Analysis  
Superintendency for the Environment)*

04 de diciembre de 2020

	Nombre (Name)	Cargo (Position)	Firma (signature)	Fecha (Date)
Aprobado (Approved by)	Rodrigo Romero M.	Jefe Departamento de Análisis Ambiental		04-12-2020
Revisado (Revised by)	Mónica Vergara G.	Encargada Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental		03-12-2020
	Rodrigo Carrasco C.	Encargado de Calidad, Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental		03-12-2020
Elaborado (Prepared by)	Camilo Montes M.	Encargado de Ensayos de Aptitud, Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental		26-11-2020

## Tabla de Contenidos - *Table of Contents*

Tema - <i>Subject</i>	Página - <i>Page</i>
<b>IDENTIFICACIÓN DE LOS PARTICIPANTES (<i>PARTICIPANTS IDENTIFICATION</i>)</b>	<b>5</b>
<b>DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD (<i>CONFIDENTIALITY STATEMENT</i>)</b>	<b>6</b>
<b>1 RESUMEN EJECUTIVO</b>	<b>7</b>
<b>2 DEFINICIONES (<i>DEFINITIONS</i>)</b>	<b>8</b>
<b>3 INTRODUCCIÓN (<i>INTRODUCTION</i>)</b>	<b>9</b>
<b>4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS (<i>OUTSOURCED ACTIVITIES</i>)</b>	<b>10</b>
<b>5 COMITÉ TÉCNICO DE REVISIÓN (<i>TECHNICAL REVISION COMMITTEE</i>)</b>	<b>10</b>
<b>6 PREPARACIÓN DE LOS ITEMS DE ENSAYO (LAS MUESTRAS) (<i>PREPARATION OF TEST ITEMS (THE SAMPLES)</i>)</b>	<b>10</b>
6.1 TRAZABILIDAD DEL VALOR ESPERADO ( <i>TRACEABILITY OF THE EXPECTED VALUE</i> )	11
<b>7 HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD (<i>HOMOGENEITY AND STABILITY</i>)</b>	<b>11</b>
<b>8 ENVÍO DE MUESTRAS Y REPORTE DE RESULTADOS (<i>DISPATCH OF SAMPLES AND RESULTS REPORT</i>)</b>	<b>11</b>
<b>9 CUMPLIMIENTO DE LOS REQUISITOS REFERIDOS A INSPECTORES AMBIENTALES (<i>COMPLIANCE OF REQUIREMENTS REFERRING TO ENVIRONMENTAL INSPECTORS</i>)</b>	<b>12</b>
<b>10 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS (<i>ANALYTICAL METHODS REPORTED</i>)</b>	<b>12</b>
<b>11 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS (<i>RESULTS' STATISTICAL ANALYSIS PROCEDURE</i>)</b>	<b>12</b>
11.1 VALORES ESPERADOS (VE) E INCERTIDUMBRE DEL VE ( <i>EXPECTED VALUES (EV) AND UNCERTAINTY OF THE EV</i> )	13
11.2 DETERMINACIÓN DEL CRITERIO DE EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DEL ENSAYO DE APTITUD (CEDEA) ( <i>DETERMINATION OF THE PERFORMANCE EVALUATION CRITERIA OF THE APTITUDE TEST (CEDEA)</i> )	14

<b>11.3</b>	<b>CÁLCULO DE LA COTA Z/EN (<i>CALCULATION OF THE Z SCORE / EN</i>)</b>	<b>14</b>
<b>11.4</b>	<b>DETERMINACIÓN DEL PUNTAJE POR PARÁMETRO (<i>DETERMINATION OF SCORE BY PARAMETER</i>)</b>	<b>14</b>
<b>11.5</b>	<b>EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO (<i>PERFORMANCE EVALUATION</i>)</b>	<b>15</b>
<b>11.6</b>	<b>USO DE DECIMALES (<i>USE OF DECIMALS</i>)</b>	<b>18</b>
<b>11.7</b>	<b>INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LOS RESULTADOS DE LOS PARTICIPANTES (<i>EXPANDED UNCERTAINTY OF THE RESULTS OF THE PARTICIPANTS</i>).</b>	<b>19</b>
<b>11.8</b>	<b>LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (<i>LIMITS OF QUANTIFICATION OF THE METHOD</i>).</b>	<b>23</b>
<b>12</b>	<b><u>CONCLUSIONES (<i>CONCLUSIONS</i>)</u></b>	<b>25</b>
<b>13</b>	<b><u>COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES (<i>COMMENTS AND RECOMMENDATIONS</i>)</u></b>	<b>27</b>
<b>14</b>	<b><u>REFERENCIAS (<i>REFERENCES</i>)</u></b>	<b>30</b>
<b>15</b>	<b><u>ANEXO 1 - RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO (<i>APPENDIX 1 - PERFORMANCE EVALUATION RESULTS</i>)</u></b>	<b>31</b>
<b>16</b>	<b><u>ANEXO 2 – RESULTADOS Y EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO CONSIDERANDO TODOS LOS MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS (<i>APPENDIX 2 – RESULTS AND PERFORMANCE EVALUATION CONSIDERING ALL REPORTED ANALYTICAL METHODS</i>)</u></b>	<b>31</b>
<b>17</b>	<b><u>ANEXO 3 - RESULTADOS ANALÍTICOS DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES, POR PARÁMETRO (<i>APPENDIX 3 - ANALYTICAL RESULTS OF THE PARTICIPATING LABORATORIES, BY PARAMETER</i>)</u></b>	<b>34</b>
<b>18</b>	<b><u>ANEXO 4 – VALOR NORMA (D.S. 90/2000 MINSEGRES) Y VALOR ESPERADO DEL ENSAYO DE APTITUD (<i>APPENDIX 4 - STANDARD VALUE (D.S. 90/2000 MINSEGRES) AND EXPECTED VALUE OF THE PROFICIENCY TEST</i>)</u></b>	<b>39</b>

## IDENTIFICACIÓN DE LOS PARTICIPANTES (*PARTICIPANTS IDENTIFICATION*)

N°	CÓDIGO ETFA	NOMBRE PARTICIPANTE	CÓDIGO PARTICIPANTE
1.	001-03	BIODIVERSA SA - LABORATORIO VIÑA DEL MAR	5192
2.	001-04	BIODIVERSA SA - LABORATORIO CONCEPCIÓN	8995
3.	003-01	HIDROLAB SANTIAGO	9609
4.	004-01	AGQ CHILE SA	6628
5.	010-01	CESMEC S.A SEDE SANTIAGO	2517
6.	010-02	CESMEC S.A SEDE CONCEPCIÓN	8256
7.	010-03	CESMEC S.A SEDE IQUIQUE	4012
8.	011-01	LABORATORIO ANAM CENTRO	4266
9.	013-01	SILOB LABORATORIO PUERTO MONTT	6199
10.	015-01	ALGORITMOS - CASA MATRIZ	6506
11.	016-01	DICTUC S.A - AGUAS Y RILES	3796
12.	021-01	UDC - LABORATORIO DE RECURSOS RENOVABLES	4667
13.	021-03	UDC - LABORATORIO DE ENSAYOS EULA	5284
14.	022-01	UCN - LABORATORIO DE SERVICIOS ANALÍTICOS	6523
15.	023-01	SGS CHILE LTDA - SANTIAGO	9234
16.	028-01	BIOTECMAR	9316
17.	029-01	ALS LIFE SCIENCES CHILE S.A – ANTOFAGASTA	4193
18.	039-01	UNIVERSIDAD AUSTRAL - LABORATORIO DE ALIMENTOS Y AGUAS	6954
19.	048-01	UNIVERSIDAD DE LA FRONTERA	7471

## **DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD (*CONFIDENTIALITY STATEMENT*)**

La información referida a la identidad de los participantes en los Programas de Ensayos de Aptitud y sus resultados, será informada por medio de la asignación de un código, publicado en los informes de Ensayo de Aptitud. Asimismo, los resultados de los Ensayos de Aptitud obtenidos por las ETFA acreditadas por el Instituto Nacional de Normalización (INN), será puesto a disposición de ese organismo, en el marco del convenio de colaboración establecido entre ambas instituciones.

El desempeño individual puede ser conocido a través del código del participante, asignado para este ensayo de aptitud.

## 1 RESUMEN EJECUTIVO

El 97,3% de los resultados informados que cumplieron con las instrucciones, presentaron un desempeño satisfactorio.

Algunos de los límites de cuantificación del método (LCM) informados por los participantes, eran mayores a límites máximos permitidos incluidos en las tablas del D.S. N° 90/2000 de Minsegres.

El 19% de los resultados fueron determinados a partir de un método no requerido en las instrucciones y que no son parte de los métodos autorizados en el D.S. N° 90/2000 de Minsegres.

El 90% de las ETFA informó una incertidumbre expandida de medida menor al 20% del resultado informado. Cinco ETFA informaron una incertidumbre mayor al 50% del resultado informado; 3 de ellas informaron incertidumbres mayores al 100% de su resultado analítico.

El 61% de los resultados subestimaron los valores esperados del ensayo de aptitud, mientras que un 30% de ellos los sobreestimó. Es importante poder conocer esta proporción en el tiempo, de manera de evaluar las probabilidades que existen de que los resultados de las ETFA sobreestimen o subestimen las concentraciones de contaminantes en las aguas residuales.

Los titulares deben asegurarse de que los métodos utilizados para reportar la conformidad con la norma de emisión, sean los adecuados desde el punto de vista de su LCM respecto del valor normado que se reporta.

Se requiere definir una incertidumbre objetivo de los resultados de los análisis y mediciones para la evaluación de la conformidad, de manera de asegurar que los resultados de las ETFA cumplen con un estándar de confianza mínimo que reduzca la probabilidad de tomar una decisión incorrecta.

Con el fin de disponer de datos confiables que aseguren la correcta toma de decisiones, es necesario establecer requerimientos de desempeño de las mediciones y análisis de las ETFA.

## 2 DEFINICIONES (*DEFINITIONS*)

- **Entidad Técnica de Fiscalización Ambiental (ETFA):** persona jurídica habilitada para realizar actividades de fiscalización ambiental, según el alcance de la autorización que le ha otorgado la Superintendencia del Medio Ambiente.
- **Incertidumbre de medida:** parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.
- **Incertidumbre expandida de medida (U):** Incertidumbre que define un intervalo alrededor del resultado de medición que abarca una fracción suficientemente grande de la dispersión de los valores que “razonablemente” pueden atribuirse al mensurando, con un 95% de confianza.
- **Incertidumbre objetivo ( $U_{obj}$ ):** incertidumbre de medición especificada como un límite superior y decidida sobre la base del uso previsto de los resultados de medición.
- **Inspector Ambiental (IA):** Persona natural autorizada por la Superintendencia del Medio Ambiente (SMA) para realizar actividades de inspección; verificación (o examen de información); medición, y análisis, incluido el muestreo, según el alcance de la autorización que le ha otorgado la Superintendencia de acuerdo a las normas del reglamento D.S.38/2013 MMA (Reglamento ETFA), y a las instrucciones de carácter general y obligatorio que dicte al efecto.
- **Límite de Cuantificación del Método (LCM):** Corresponde a la más baja concentración de un analito que puede ser determinado cuantitativamente con un desempeño aceptable aplicando un método determinado, y considerando toda la manipulación de la muestra.
- **Material de referencia certificado (MRC):** Material en el cual se certifica el valor de una o más propiedades mediante un procedimiento técnico válido, acompañado por (o trazable a) un certificado u otra documentación emitida por un organismo de certificación de reconocido prestigio.
- **Material de referencia (MR):** material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.
- **Valor Esperado (VE):** Valor atribuido a una propiedad particular de un ítem de Ensayo de Aptitud.

### 3 INTRODUCCIÓN (*INTRODUCTION*)

El objetivo principal del presente Ensayo de Aptitud (EA) es evaluar el desempeño de las ETFA en el análisis químico de metales totales en aguas residuales, en concentraciones similares a los límites máximos permisibles de la norma de emisión de aguas residuales, D.S. N° 90/2000 del MINSEGPRES. No obstante, existen diversos elementos adicionales que deben ser considerados al momento de realizar la evaluación de la conformidad ambiental y que serán abordados en este informe

La ejecución de análisis químicos por parte de las ETFA, tienen por objetivo aportar datos confiables para la evaluación de la conformidad de normas ambientales; para el seguimiento de la evolución de las líneas de base; para la toma de decisiones de las autoridades ambientales, entre otros.

El cumplimiento de dicho objetivo depende, además de otros aspectos técnicos y metodológicos, de la idoneidad de la incertidumbre de medida, asociada al resultado que entrega la entidad técnica, que determinará el intervalo dentro del cual se puede encontrar el verdadero valor de concentración del parámetro a evaluar. Lo anterior implica que ante grandes incertidumbres, existe una mayor probabilidad de que el valor verdadero se encuentre muy alejado del valor informado y que por lo tanto exista una muy baja confianza de que dicho valor sea correcto.<sup>1</sup>

La SMA, a través del Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, del Departamento de Análisis Ambiental, ha desarrollado el presente Ensayo de Aptitud (EA-SMA-02-20) del tipo Análisis Químico de Aguas Residuales (QAR), dirigido a Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental (ETFA).

La realización de EA ha sido establecida de manera regular y sistemática, para verificar permanentemente el desempeño analítico de las ETFA, en el marco del D.S. N° 38/2013 del MMA “Reglamento de las Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental” que establece la Ley Orgánica de la SMA.

A partir del año 2016, la participación en los EA de la SMA es obligatoria para todas las ETFA autorizadas. Asimismo, la SMA podrá aplicar medidas a las ETFA en base a los resultados de los EA, según los criterios que para ello defina.

La ejecución del presente EA fue realizado según lo descrito en el documento Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Aguas con presencia de Contaminantes (AST-PRO-013). La

---

<sup>1</sup> Referencia: “R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).”

SMA se encuentra acreditada como “Proveedor de Ensayos de Aptitud” bajo la norma ISO/IEC17043<sup>2</sup>.

#### **4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS (*OUTSOURCED ACTIVITIES*)**

Se subcontrató la elaboración de los ítems de ensayo a un Proveedor de Ítems de Ensayo (PIE), acreditado bajo las normas ISO/IEC 17025 e ISO/IEC17043. Los ítems de ensayo utilizados son del tipo MR, elaborados bajo las exigencias de la norma ISO17034, adquiridos a través de contrato directo con el Instituto Finlandés del Medio Ambiente (Suomen ympäristökeskus – SYKE), en el marco del memorando de entendimiento entre ambas instituciones.

#### **5 COMITÉ TÉCNICO DE REVISIÓN (*TECHNICAL REVISION COMMITTEE*)**

Los siguientes profesionales de la SMA participan del Comité Técnico de Revisión:

- Jefe del Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- Encargada Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- Encargado de Ensayos de Aptitud, Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- Encargado de Calidad, Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- Profesionales de la División de Fiscalización de la SMA.

#### **6 PREPARACIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO (LAS MUESTRAS) (*PREPARATION OF TEST ITEMS (THE SAMPLES)*)**

Los ítems de ensayo fueron preparados a partir de soluciones estándar del tipo material de referencia (MR), bajo la norma ISO 17034, en la matriz agua residual industrial.

El rango de concentraciones de los ítems de ensayo fue establecido dentro del intervalo de concentración acreditado de la SMA y aquellos valores incluidos en el D.S. N° 90/2000 del MINSEGPRES.

La información relativa a los ítems de ensayo se resume en la siguiente tabla:

---

<sup>2</sup> <https://www.scc.ca/en/accreditation/laboratories/superintendencia-del-medio-ambiente-0>

**Tabla 6-1.** Información de los ítems de ensayo utilizados en el presente Ensayo de Aptitud.

Muestra	Parámetros	Tipo Contenedor	Vol	Preservación	Fecha de preparación	Fecha de expiración	Matriz
#1	Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se y Zn.	Nalgene HDPE	250 ml	1,25 ml conc. HNO <sub>3</sub> /250 ml	15-11-2019	30-11-2020	Agua residual industrial

### 6.1 Trazabilidad del valor esperado (*Traceability of the expected value*)

En el caso de que el Valor Esperado corresponda a un valor de preparación, la trazabilidad metrológica de dicho valor, estará dada a través del informe de preparación de las muestras que el PIE entrega; esto no aplica para el caso del Valor Esperado por consenso.

## 7 HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD (*HOMOGENEITY AND STABILITY*)

La Homogeneidad y Estabilidad de las muestras es evaluada por la SYKE, PIE subcontratado para la elaboración de las muestras, e informada a la SMA.

Para el Ensayo de Aptitud EA-SMA-02-20 la homogeneidad y estabilidad de las muestras se certifica mediante el documento SYKE 2019-A-6, del 15 de noviembre de 2019.

Los resultados del certificado para la evaluación de la homogeneidad y estabilidad de las muestras, concluye que todas ellas cumplen con los criterios del PIE, que elabora materiales de referencia basado en los requisitos de la norma ISO 17034.

## 8 ENVÍO DE MUESTRAS Y REPORTE DE RESULTADOS (*DISPATCH OF SAMPLES AND RESULTS REPORT*)

Los 19 participantes tuvieron un plazo mayor a un mes para la ejecución de los ensayos y el reporte de los resultados a la SMA, de acuerdo al siguiente cronograma:

- Envío de muestras a los laboratorios: 13 de agosto de 2020
- Fecha límite para envío de resultados: 15 de septiembre de 2020

Las muestras, luego de recibidas en Chile, fueron distribuidas por el Área de Autorización y Seguimiento a Terceros a los laboratorios participantes.

Los analitos evaluados correspondieron a metales totales. Los resultados solicitados a los participantes en este Ensayo de Aptitud, fueron reportados en mg/L. Asimismo, se solicitó a los laboratorios que indicaran el método analítico utilizado para la realización de cada uno de los ensayos (que debía coincidir con el método autorizado por la SMA y con lo requerido en las instrucciones del presente EA), el límite de cuantificación del método (LCM) y la incertidumbre expandida de medida (U).

## 9 CUMPLIMIENTO DE LOS REQUISITOS REFERIDOS A INSPECTORES AMBIENTALES (COMPLIANCE OF REQUIREMENTS REFERRING TO ENVIRONMENTAL INSPECTORS)

Dentro de los requisitos exigidos a las ETFA en este EA, se incluyó la firma de los documentos “Tabla de resultados” (AST-REG-008) y “Declaración de conocimientos de los términos y condiciones de participación en el ensayo de aptitud de la Superintendencia del Medio Ambiente” (AST-REG-006), por parte del Inspector Ambiental que realizó o supervisó los análisis, perteneciente a la ETFA, autorizado en el análisis de aguas residuales.

## 10 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS (ANALYTICAL METHODS REPORTED)

Según lo establecido en las instrucciones del presente EA, los métodos analíticos aceptados corresponden a NCh2313/10 y a NCh2313/25, los que forman parte de los alcances autorizados por la SMA para todos los participantes. Se especificó que si la ETFA está autorizada para ambos, debería elegir uno de ellos.

Los métodos analíticos utilizados en el EA, informados por los participantes, se presentan en la Tabla 10-1:

**Tabla 10-1.** Métodos analíticos informados por los participantes.

Analito	Método	Analito	Método
Aluminio total (Al)	Método propio	Cromo total (Cr)	Método propio
	NCh2313/25.Of97.		NCh2313/10.Of96.
	SM 3111. D.		NCh2313/25.Of97.
	SM SM 3111. D.		SM 3111. B.
Arsénico total (As)	Método propio	Manganeso total (Mn)	SM 3120. B.
	NCh2313/25.Of97.		Método propio
	NCh2313/9.Of96.		NCh2313/10.Of96.
	SM 3114. B.		NCh2313/25.Of97.
Cadmio total (Cd)	Método propio	Níquel total (Ni)	Método propio
	NCh2313/10.Of96.		NCh2313/10.Of96.
	NCh2313/25.Of97.		NCh2313/25.Of97.
Cinc total (Zn)	Método propio	Plomo total (Pb)	Método propio
	NCh2313/10.Of96.		NCh2313/10.Of96.
	NCh2313/25.Of97.		NCh2313/25.Of97.
	SM 3120. B.		NCh2313/25.Of97.
Cobre total (Cu)	Método propio	Selenio total (Se)	NCh2313/30.Of99.
	NCh2313/10.Of96.		SM 3114. C.
	NCh2313/25.Of97.		

## 11 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS (RESULTS' STATISTICAL ANALYSIS PROCEDURE)

Los resultados del EA se evaluaron a partir del siguiente procedimiento:

1. Revisión inicial y descarte de valores atípicos.
2. Determinación del Valor Esperado e incertidumbre del VE.
3. Cálculo de la desviación estándar del EA

4. Cálculo de la Cota Z
5. Evaluación del desempeño.

El descarte de valores atípicos se realiza en el caso de que el número de datos disponibles sea mayor o igual a 20, para poder determinar si el “Valor esperado” es definido a partir de consenso. En el caso del presente EA, la cantidad de datos disponibles para todas las muestras es menor a 20, por lo que no se realiza descarte de valores atípicos.

### **11.1 Valores esperados (VE) e Incertidumbre del VE (*Expected Values (EV) and Uncertainty of the EV*)**

El “Valor Esperado” corresponde al “Valor de Preparación”, informado en el documento SYKE 2019-A-6.

La incertidumbre estándar del VE, fue obtenida a partir de la incertidumbre expandida del VE (U) informada en el documento SYKE 2019-A-6.

La siguiente tabla muestra ambos valores:

**Tabla 11-1.** Valores esperados (VE), incertidumbre expandida (U) e incertidumbre estándar (u) del VE en (mg/L).

<b>Parámetro</b>	<b>VE</b>	<b>U(VE)</b>	<b>u(VE)</b>
Aluminio	1,51	0,10	0,05
Arsénico	0,701	0,025	0,0125
Cadmio	0,0527	0,0043	0,00215
Cinc	3,63	0,28	0,14
Cobre	0,206	0,019	0,0095
Cromo	3,01	0,36	0,18
Manganeso	0,51	0,057	0,0285
Níquel	0,3	0,023	0,0115
Plomo	0,101	0,002	0,001
Selenio	0,0509	0,0026	0,0013

El proceso para la determinación de los “Valores Esperados” se describe en la sección 4.5 del Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Aguas con presencia de Contaminantes – AST-PRO-013.

### 11.2 Determinación del criterio de evaluación de desempeño del ensayo de aptitud (CEDEA) (Determination of the performance evaluation criteria of the aptitude test (CEDEA))

El criterio de evaluación de desempeño corresponde a la desviación estándar del ensayo de aptitud, calculada de la siguiente manera a partir del modelo de Horwitz:

La desviación estándar del EA se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 11-2. Desviación estándar del ensayo de aptitud.<sup>3</sup>

Parámetro	$\sigma_{EA}$	$\sigma_{EA\ rel}$
Aluminio	0,227	2%
Arsénico	0,118	17%
Cadmio	0,0116	22%
Cinc	0,478	1%
Cobre	0,042	20%
Cromo	0,408	1%
Manganeso	0,090	18%
Níquel	0,058	19%
Plomo	0,022	22%
Selenio	0,0112	22%

### 11.3 Cálculo de la Cota Z/En (Calculation of the Z Score / En)

Para la evaluación de desempeño se utilizó la Cota Z, calculándola mediante la Ecuación 11-1:

$$CotaZ = \frac{X - VE}{\sigma_{EA}}$$

Ecuación 11-1. Cálculo de la Cota Z.

Donde :

- X : Resultado del Laboratorio;
- VE : Valor Esperado;
- $\sigma_{EA}$  : Desviación estándar del ensayo de aptitud

### 11.4 Determinación del puntaje por parámetro (Determination of score by parameter)

No aplica a este ensayo de aptitud, por tratarse de una sola muestra.

<sup>3</sup> Se ajustaron los decimales del  $\sigma_{EA}$ , según las cifras significativas del VE correspondiente.

### 11.5 Evaluación del Desempeño (*Performance evaluation*)

El desempeño de los laboratorios se calculó a partir de la Cota Z obtenida en el Ensayo de Aptitud.

En el caso de que un participante no haya enviado sus resultados, siendo notificado por la SMA para participar en el ensayo y, por lo tanto, estando autorizado para realizar los análisis correspondientes, es calificado de manera insatisfactoria para aquellos parámetros no informados.

Los participantes deben obtener una Cota Z entre -2 y 2 para la evaluación satisfactoria de los parámetros evaluados. Aquellos participantes que utilizaron un método distinto al requerido, fueron calificados con un desempeño insatisfactorio y no son parte de la evaluación de desempeño cuantitativa presentada en este punto.

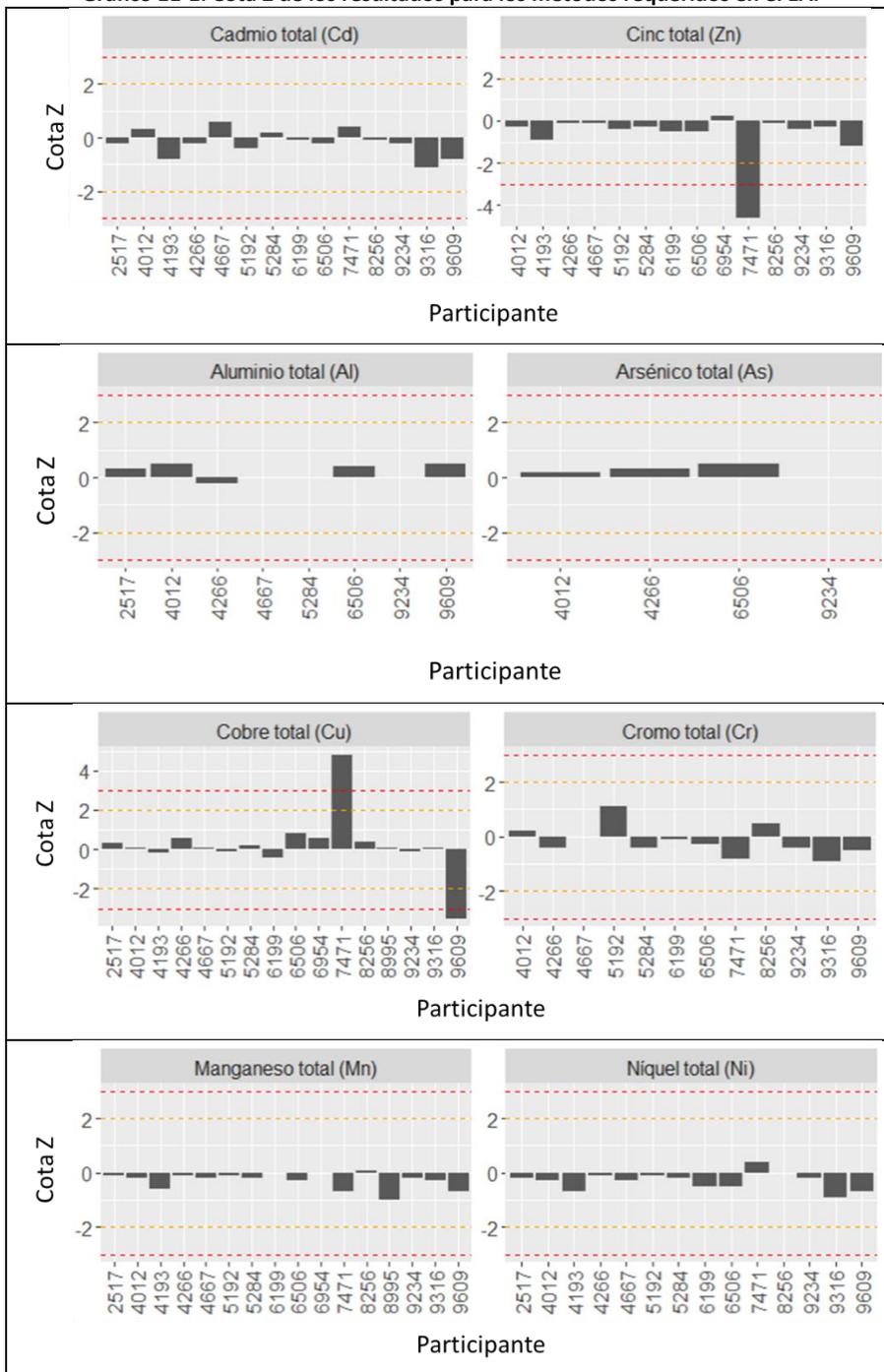
La siguiente tabla muestra un resumen de la evaluación de desempeño por parámetro. En ella se observa que el 100% de los participantes, que utilizaron los métodos requeridos en las instrucciones de este ensayo, salvo para Zn, Cu y Pb, presentan un resultado analítico satisfactorio. En general, un gran porcentaje de los participantes evaluados cuantitativamente obtuvieron un desempeño satisfactorio para metales totales en aguas residuales.

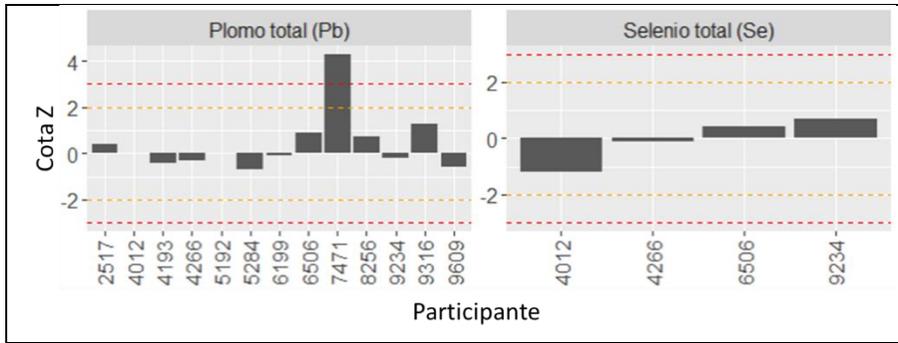
Tabla 11-3. Resumen resultados EA-SMA-02-20

Parámetro	n	VE	Min	Max	Prom	s	s (%)	n  Zscore  ≤ 2	%n  Zscore  ≤ 2
Aluminio total (Al)	8	1,51	1,47	1,63	1,55	0,062	3,99	8	100
Arsénico total (As)	4	0,701	0,705	0,756	0,731	0,0225	3,08	4	100
Cadmio total (Cd)	14	0,0527	0,04	0,06	0,0504	0,00559	11,1	14	100
Cinc total (Zn)	14	3,63	1,41	3,74	3,31	0,573	17,3	13	92,9
Cobre total (Cu)	16	0,206	0,059	0,406	0,216	0,065	30,1	14	87,5
Cromo total (Cr)	12	3,01	2,64	3,46	2,94	0,233	7,92	12	100
Manganeso total (Mn)	16	0,51	0,423	0,523	0,484	0,0266	5,5	16	100
Níquel total (Ni)	14	0,3	0,25	0,323	0,283	0,0199	7,02	14	100
Plomo total (Pb)	13	0,101	0,086	0,197	0,11	0,0291	26,4	12	92,3
Selenio total (Se)	4	0,0509	0,037	0,059	0,0503	0,00957	19	4	100

Tal como se observa en el Gráfico 11-1, la mayoría de los participantes que utilizaron los métodos permitidos para este EA, obtuvieron una evaluación satisfactoria (en general menor a  $|Cota Z| = 1$ ). El participante 7471 obtuvo un resultado insatisfactorio para Zn, Cu y Pb, y el participante 9609 en Cu. Todos los otros participantes obtuvieron una evaluación insatisfactoria debido a que utilizaron un método distinto al requerido en las Instrucciones del EA o bien no presentaron sus resultados en el plazo requerido.

**Gráfico 11-1. Cota Z de los resultados para los métodos requeridos en el EA.**



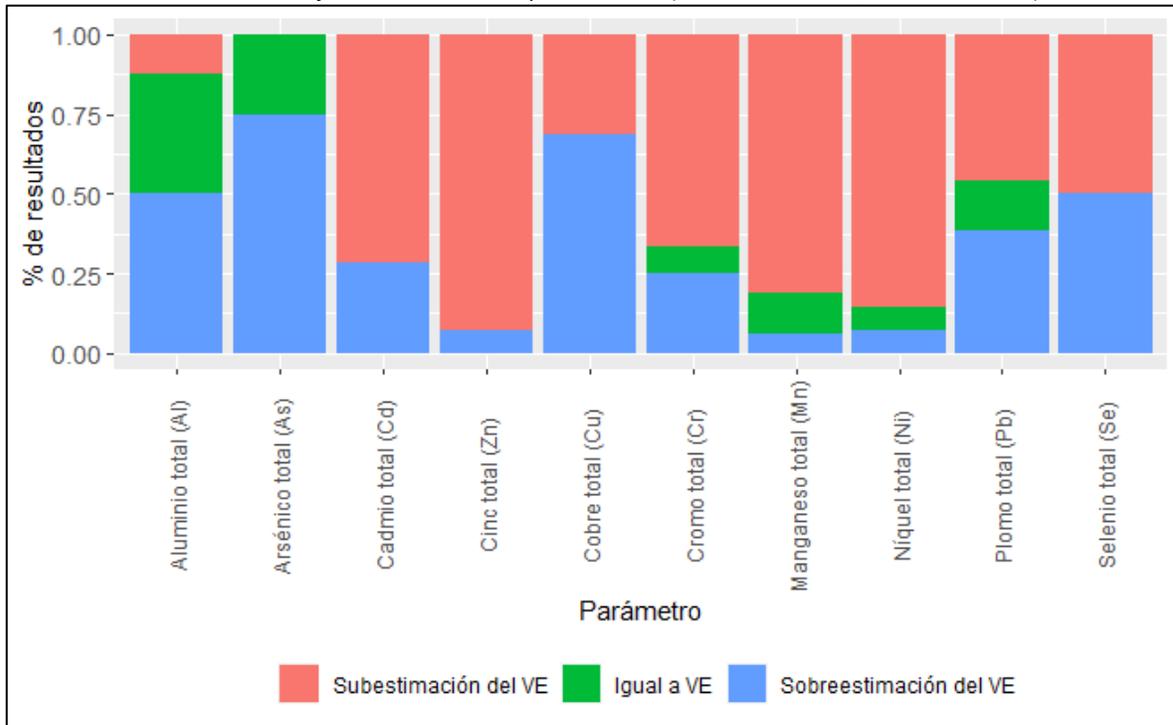


Línea segmentada roja: Cota Z = [-3,3]

Línea segmentada anaranjada: Cota Z = [-2,2]

En el Gráfico 11-2 se observa que gran parte de los resultados tienden a subestimar los valores esperados, es especial en Zn, Ni y Mn. Por otra parte, los resultados para As y Cu, y para Al y Se, tienden sobrestimar el VE de cada parámetro en más del 70% y en el 50% de los resultados, respectivamente. Asimismo, hubo casos en los que el resultado del participante fue exactamente el mismo que el VE, principalmente en Al y As.

**Gráfico 11-2.** Porcentaje de resultados respecto del VE (sobrestimación / subestimación)



La Cota Z para todos los participantes, sin distinción del método analítico utilizado, se presenta en el Anexo 2. Asimismo, el detalle de los resultados analíticos de cada laboratorio, se entregan en el Anexo 3.

Los resultados de la evaluación de desempeño presentada en la Tabla 11-4, se interpretan de la siguiente manera:

- $-2 \leq \text{Cota } Z \leq 2$ : **Satisfactorio** ■
- $\text{Cota } Z < -2$  y  $\text{Cota } Z > 2$ : **Insatisfactorio** ■
- Incumplimiento instrucciones: **Insatisfactorio** ■

La Tabla 11-4 presenta la evaluación final del desempeño de los participantes :

**Tabla 11-4.** Evaluación de desempeño general de los laboratorios.

CÓDIGO	COTA Z										PARÁMETROS SATISFACTORIOS		PARÁMETROS INSATISFACTORIOS	
	Al	As	Cd	Zn	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Se	N°	%	N°	%
2517	0,30		-0,20		0,30	*	-0,10	-0,20	0,40		6	86%	1	14%
3796	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	0	0%	10	100%
4012	0,5	0,2	0,3	-0,3	0,1	0,2	-0,2	-0,3	0,0	-1,2	10	100%	0	0%
4193			-0,8	-0,9	-0,2		-0,6	-0,7	-0,4		6	100%	0	0%
4266	-0,2	0,3	-0,2	-0,1	0,6	-0,4	-0,1	-0,1	-0,3	-0,1	10	100%	0	0%
4667	0,0		0,6	-0,1	0,1	0,0	-0,2	-0,3	***		7	88%	1	13%
5192			-0,4	-0,4	-0,1	1,1	-0,1	-0,1	0,0		7	100%	0	0%
5284	0,0		0,2	-0,3	0,2	-0,4	-0,2	-0,2	-0,7		8	100%	0	0%
6199			-0,1	-0,5	-0,4	-0,1	0,0	-0,5	-0,1		7	100%	0	0%
6506	0,4	0,5	-0,2	-0,5	0,8	-0,3	-0,3	-0,5	0,9	0,4	10	100%	0	0%
6523			**	**	**	**	**	**	**		0	0%	7	100%
6628	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	0%	10	100%
6954				0,2	0,6		0,0				3	100%	0	0%
7471			0,4	-4,6	4,8	-0,8	-0,7	0,4	4,3		4	57%	3	43%
8256			-0,1	-0,1	0,4	0,5	0,1	0,0	0,7		7	100%	0	0%
8995					0,1		-1,0				2	100%	0	0%
9234	0,0	0,0	-0,2	-0,4	-0,1	-0,4	-0,2	-0,2	-0,2	0,7	10	100%	0	0%
9316			-1,1	-0,3	0,1	-0,9	-0,3	-0,9	1,3		7	100%	0	0%
9609	0,5	*	-0,8	-1,2	-3,5	-0,5	-0,7	-0,7	-0,6	*	7	70%	3	30%
<b>Total</b>	10	7	17	17	19	17	19	17	17	7				
<b>% Satisf.</b>	80%	57%	82%	76%	74%	71%	84%	82%	71%	57%				

\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\*\* Insatisfactorio debido a que  $LCM < VE$ .

## 11.6 Uso de decimales (Use of decimals)

El “Valor Esperado” se obtiene de los certificados de homogeneidad y estabilidad entregado por el PIE, por lo que sus decimales corresponden a los informados en el certificado correspondiente.

La “desviación estándar del ensayo de aptitud” ( $\sigma_{EA}$ ), se informa con el número de decimales correspondiente a las cifras significativas del “Valor Esperado”, tal como se ilustra en la Tabla 11-5.

**Tabla 11-5.** Ejemplo de determinación de números decimales.

Resultados transmitidos	
Valor Esperado	$\sigma_{EA}$
3,50	0,463
0,500	0,088

Los resultados son informados con la cantidad de decimales reportados por los participantes.

El resultado obtenido para la Cota Z se aproxima a un solo decimal, para simplificar la presentación y dar una información sobre la situación de un laboratorio con referencia al Valor Esperado.

### 11.7 Incertidumbre expandida de los resultados de los participantes (Expanded uncertainty of the results of the participants).

La incertidumbre de medida caracteriza la dispersión de los valores que podrían contener el valor esperado (o valor verdadero buscado en una medición o análisis). Los resultados presentados por los participantes representan la mejor estimación del valor esperado.

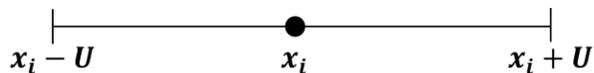
A los participantes se les solicitó informar sus resultados con las incertidumbres expandidas de medida ( $U$ ), utilizando un factor  $k=2$ , para un nivel de confianza del 95% del intervalo informado:

$$x_i \pm U$$

Donde,

$x_i$  = Resultado del participante (mg/l)

$U$  = Incertidumbre expandida (mg/l)

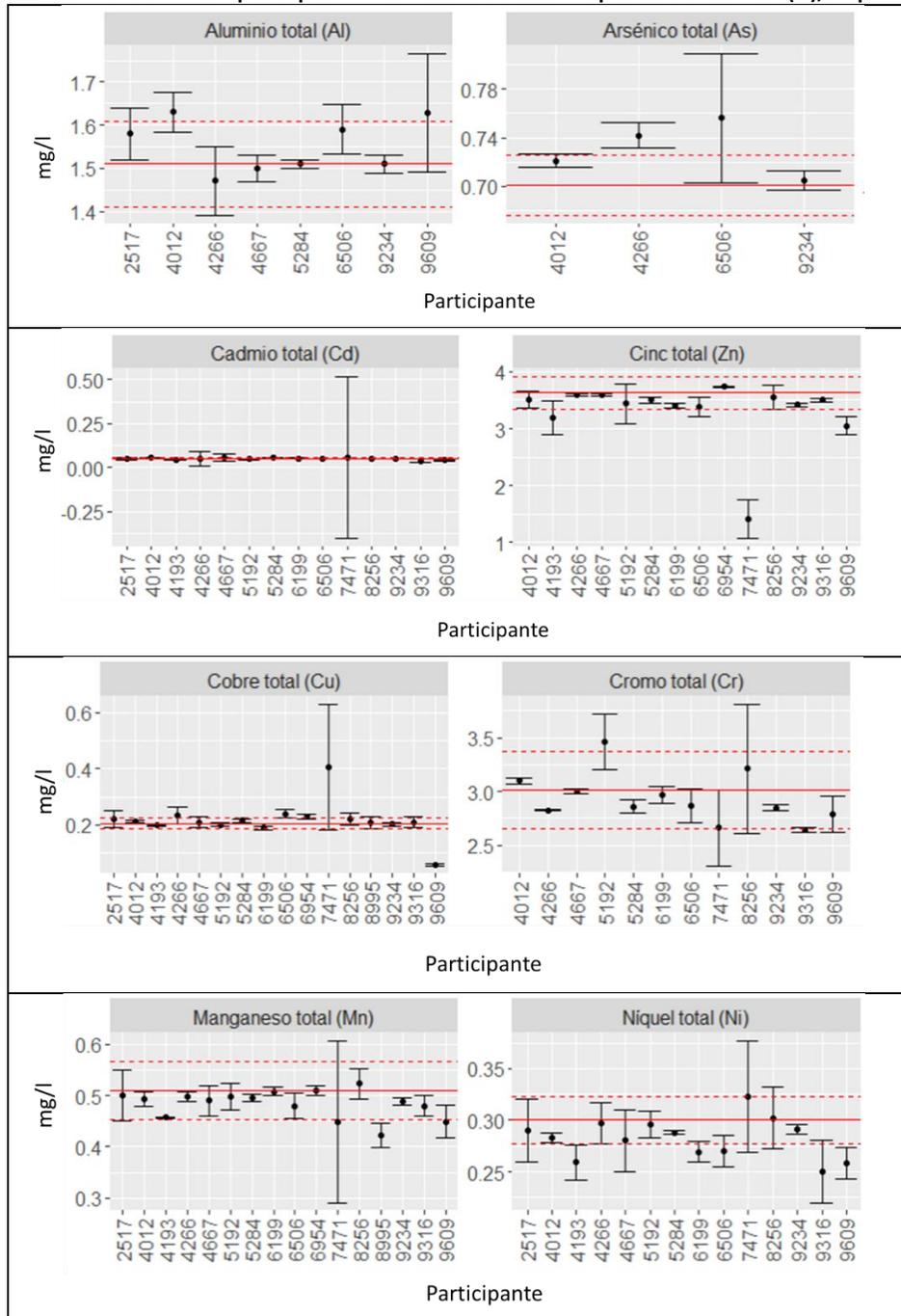


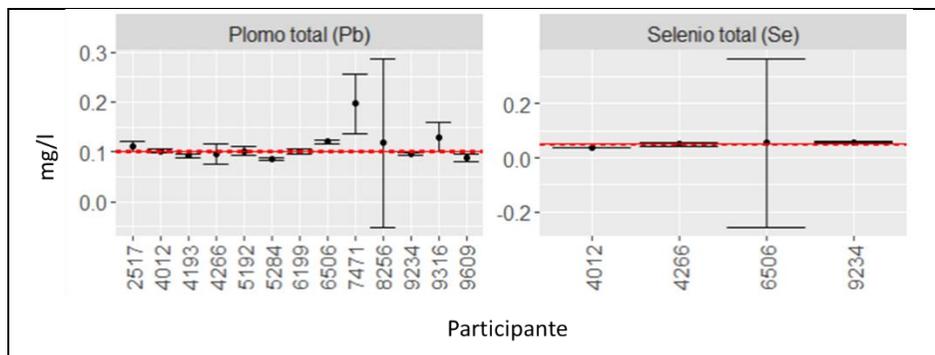
En este ensayo de aptitud, la mayoría de los participantes informaron sus resultados con la incertidumbre expandida de medida expresados en [mg/l]. Sin embargo, dos participantes (6506 y 6628) informaron una incertidumbre expandida expresada como porcentaje de su resultado informado y no en las unidades solicitadas.

Las siguientes gráficas muestran los resultados informados por los participante con sus incertidumbres expandidas, solo en aquellos casos en los que se utilizaron los métodos

especificados en las instrucciones del ensayo de aptitud. Estos resultados son comparados con el VE y la incertidumbre expandida de dicho valor esperado.

**Gráfico 11-3. Resultados de los participantes con su incertidumbre expandida de medida (U), respecto del VE.**

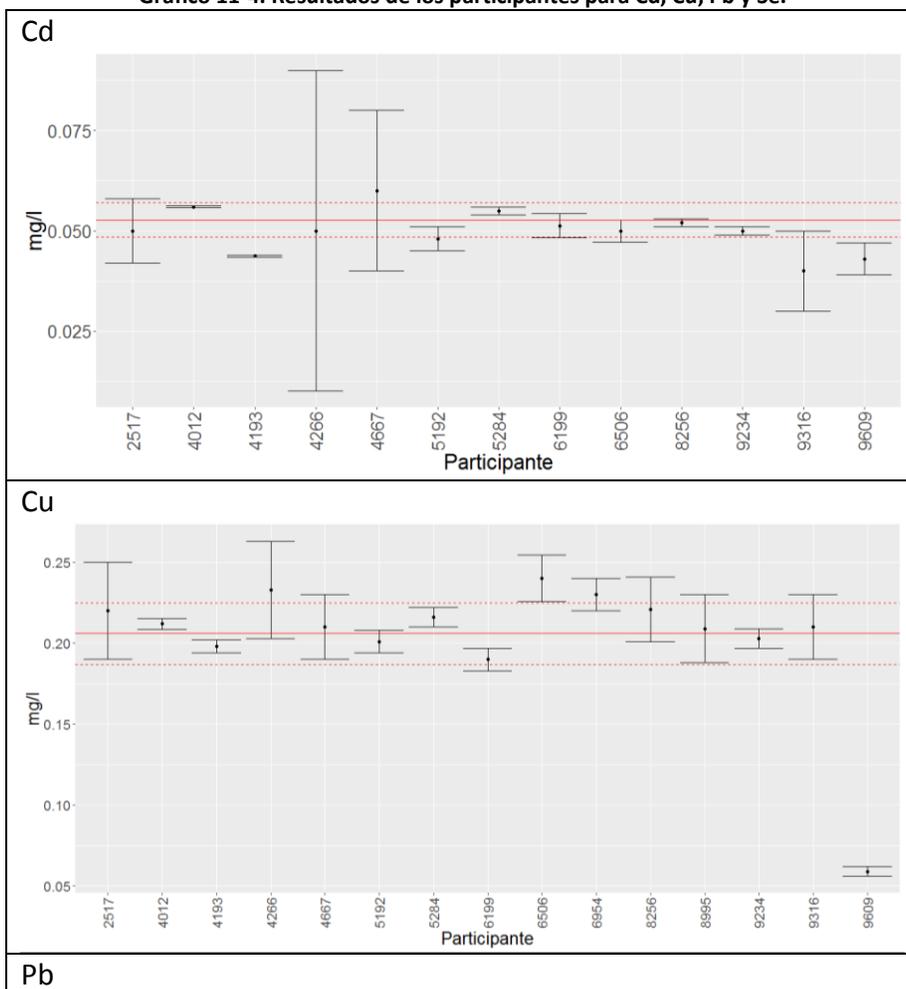


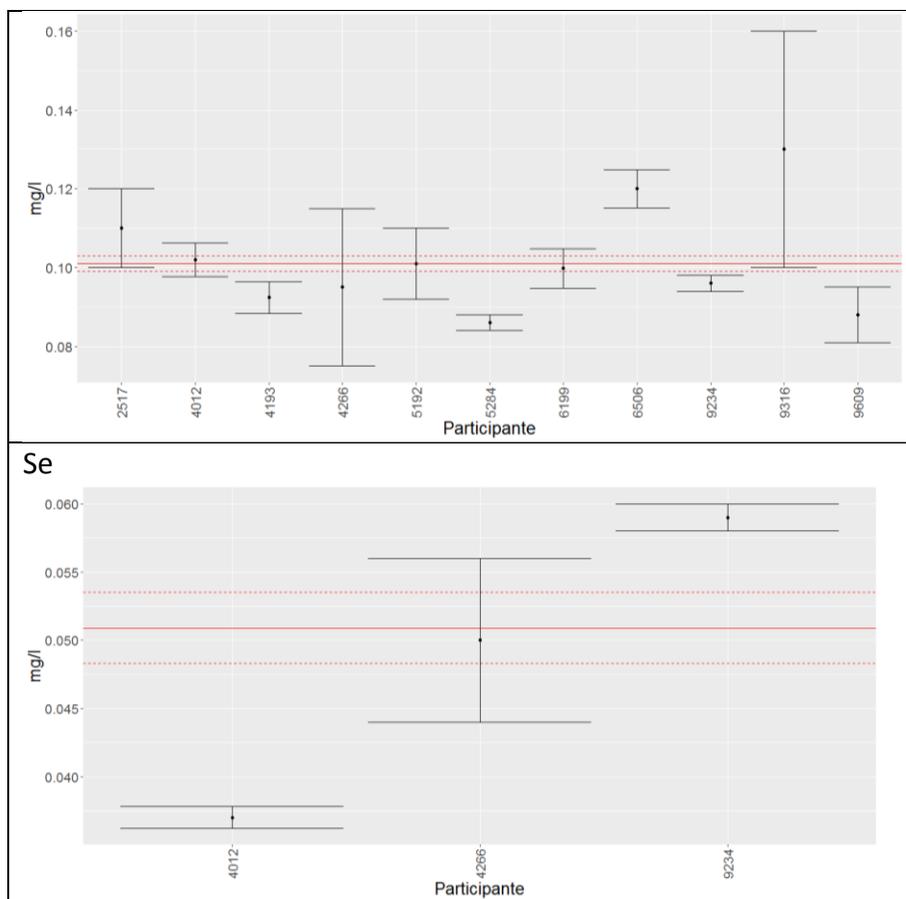


Nota: Línea continua roja corresponde al VE. Líneas rojas segmentadas corresponden al intervalo inferior y superior de la incertidumbre de medida del VE.

Debido a que en algunos casos las incertidumbres de medida modificaban la escala de los gráficos, se eliminaron los resultados para Cd (7471), Cu (7471), Pb (7471 y 8256) y Se (6506), de manera de poder representar de mejor manera los resultados de los participantes en dichos parámetros:

Gráfico 11-4. Resultados de los participantes para Cd, Cu, Pb y Se.





La Tabla 11-6 presenta un resumen de las incertidumbres informadas por los participantes, para los métodos requeridos. En algunos casos, se han reportado incertidumbres de más del 50% del resultado, llegando hasta incertidumbres que corresponden al 803,51% del valor reportado (Cd, para el participante 7471). Otros casos extremos corresponden a Se (con una incertidumbre del 570% del valor reportado) y Pb (con una incertidumbre del 144,56% del valor reportado).

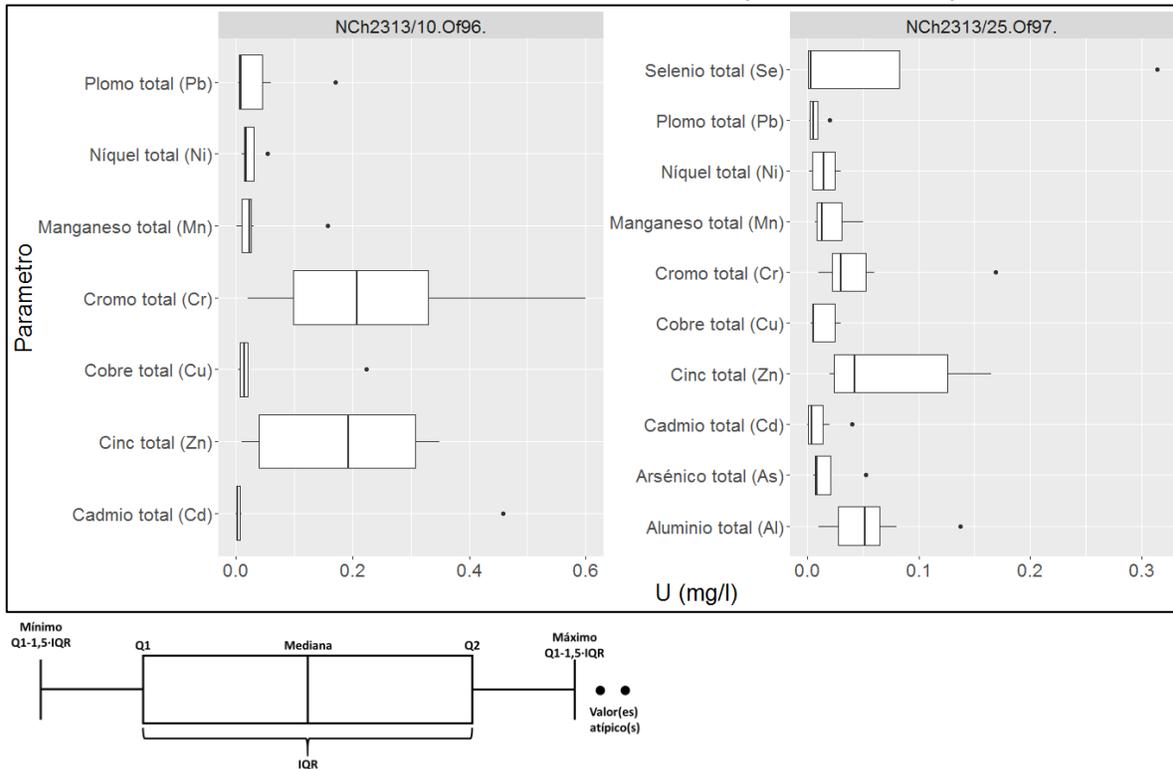
**Tabla 11-6. Resumen de las incertidumbres expandidas (U) informadas (mg/l).**

Parámetro	n	Mín	Máx	Promedio	s	% U (min)	% U (max)
Aluminio total (Al)	8	0,01	0,137	0,0551	0,0401	0,66	8,42
Arsénico total (As)	4	0,0054	0,0529	0,0191	0,0226	0,75	7,00
Cadmio total (Cd)	14	0,0002	0,458	0,0394	0,121	0,36	803,51
Cinc total (Zn)	14	0,01	0,349	0,136	0,124	0,27	23,93
Cobre total (Cu)	16	0,003	0,223	0,0265	0,0532	1,56	54,93
Cromo total (Cr)	12	0,01	0,6	0,149	0,179	0,35	18,69
Manganeso total (Mn)	16	0,0009	0,158	0,0282	0,0369	0,20	35,19
Níquel total (Ni)	14	0,002	0,054	0,0197	0,014	0,69	16,72
Plomo total (Pb)	13	0,002	0,17	0,0252	0,0464	2,08	144,56
Selenio total (Se)	4	0,0008	0,314	0,0803	0,155	1,69	570,00

Nota: n corresponde al total de participantes que utilizaron alguno de los métodos requeridos en las instrucciones del EA. El %U expresa la incertidumbre expandida relativa, respecto del resultado informado por los participantes.

El Gráfico 11-5 muestra las distribuciones de las incertidumbres informadas según el método aplicado. En él se observa que para los parámetros Cr y ZN, existe una gran diferencia de la distribución entre los métodos, evidenciándose una mayor dispersión para la NCh2313/10 que para la NCh2313/25.

**Gráfico 11-5. Distribución de las incertidumbres informadas, para los métodos requeridos.**



En Chile no existen normas que establezcan una incertidumbre objetivo de los resultados analíticos, que permitan asegurar la confiabilidad de los datos, ya sea para la evaluación de la norma de emisión de aguas residuales ni para ninguna otra área ambiental. Sin embargo, podemos señalar como referencia, que el Instituto del Medio Ambiente de Finlandia (SYKE, proveedor del MR usado en este ensayo de aptitud), establece una incertidumbre objetivo ( $k=2$ ) para metales medidos en efluentes, correspondiente a un 20% del resultado del laboratorio.<sup>4</sup>

### 11.8 Límites de cuantificación del método (Limits of quantification of the method).

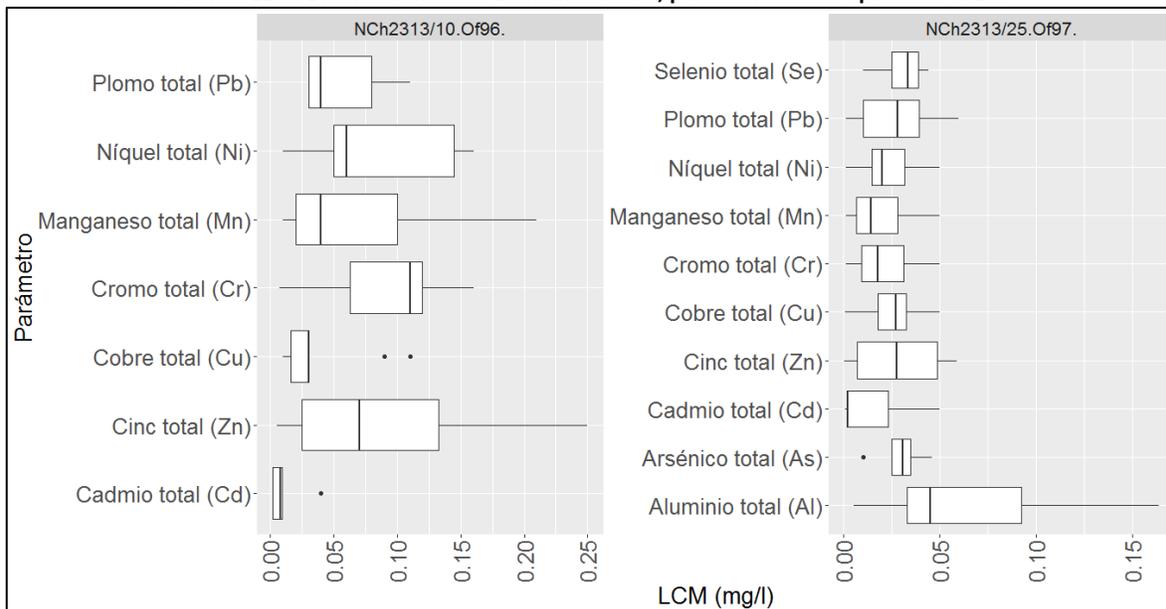
Todos los participantes informaron los límites de cuantificación del método (LCM) utilizado. Las siguientes tablas y gráficos muestran los valores representativos de los LCM informados, por parámetros y para los métodos requeridos.

<sup>4</sup> Fuentes: <http://hdl.handle.net/10138/163532>; <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/313601> (Interlaboratory Proficiency Test 11/2019).

El Gráfico 11-6 muestra las distribuciones de los LCM, correspondientes a los métodos autorizados para ser utilizados en este EA; en él se puede observar que, en general, el método NCh2313/25.Of97 presenta una menor dispersión de sus LCM, respecto del método NCh2313/10.Of96 (excepto para el caso de Cd y Cu).

Los valores de dispersión (desviación estándar, *s*), así como el número de participantes que utilizaron dichos métodos (*n*) y los mínimos y máximos de los LCM, se muestran en la Tabla 11-7.

**Gráfico 11-6. Distribución de los LCM informados, para los métodos aplicables al EA.**



**Tabla 11-7. Resumen LCM para los métodos requeridos en el ensayo de aptitud.**

Parámetro	Método	n	Min	Máx	Promedio	s
Aluminio total (Al)	NCh2313/25.Of97.	8	0,005	0,164	0,064	0,051
Arsénico total (As)	NCh2313/25.Of97.	4	0,01	0,046	0,03	0,01
Cadmio total (Cd)	NCh2313/10.Of96.	7	0,002	0,04	0,01	0,014
	NCh2313/25.Of97.	7	0,0005	0,05	0,0145	0,022
Cinc total (Zn)	NCh2313/10.Of96.	8	0,005	0,25	0,096	0,096
	NCh2313/25.Of97.	6	0,0002	0,059	0,0284	0,0257
Cobre total (Cu)	NCh2313/10.Of96.	9	0,01	0,11	0,04	0,04
	NCh2313/25.Of97.	7	0,0005	0,05	0,0254	0,0157
Cromo total (Cr)	NCh2313/10.Of96.	6	0,007	0,16	0,093	0,055
	NCh2313/25.Of97.	6	0,001	0,05	0,021	0,018
Manganeso total (Mn)	NCh2313/10.Of96.	9	0,01	0,21	0,08	0,07
	NCh2313/25.Of97.	7	0,001	0,05	0,019	0,018
Níquel total (Ni)	NCh2313/10.Of96.	7	0,01	0,16	0,09	0,06
	NCh2313/25.Of97.	7	0,001	0,05	0,023	0,016
Plomo total (Pb)	NCh2313/10.Of96.	7	0,03	0,11	0,06	0,03
	NCh2313/25.Of97.	6	0,001	0,06	0,027	0,022
Selenio total (Se)	NCh2313/25.Of97.	4	0,01	0,044	0,03	0,01

## 12 CONCLUSIONES (CONCLUSIONS)

### Evaluación de desempeño

El 97,3% de los resultados informados presentaron un desempeño satisfactorio, desde el punto de vista de la comparación del resultado de los participantes con el valor esperado (VE). Esto, referido a los laboratorios que utilizaron los métodos requeridos en las instrucciones.

Respecto del cumplimiento de las instrucciones, el 19% de todos los resultados informados, fue evaluado de manera insatisfactoria por no cumplir con el método requerido. Asimismo, el 10% de los resultados esperados (dos ETFA), fue evaluado de manera insatisfactoria debido a que no presentaron sus resultados en los plazos estipulados.

En general se observa una subestimación de los valores esperados en la mayoría de los parámetros evaluados, con un 61% de los resultados bajo los valores esperados y un 30% de los resultados sobre los valores esperados. Un 9% de los resultados fue igual al valor esperado.

Seis parámetros presentaron un 50% o más de los participantes con resultados sobre el valor esperado: un 93% de los participantes subestimó el VE para el Zn, mientras que para el caso del Ni y Mn, el 86% y 81% de los participantes subestimó el VE, respectivamente. Asimismo, el Cr y el Se presentaron un 67% y 50% de participantes con resultado bajo el VE.

Los parámetros donde el 50% o más de los participantes sobrestimó los valores esperados corresponden a Al (50%), As (75%), Cu (69%) y Se (50%).

### Límites de cuantificación del método (LCM)

Algunos de los límites de cuantificación del método informados por los participantes, se encontraban por sobre algunos límites máximos permitidos incluidos en las tablas del D.S. N° 90/2000.

Como el LCM corresponde a la más baja concentración de un analito que puede ser determinado cuantitativamente considerando toda la manipulación de la muestra, métodos con LCM superiores a los límites máximos permitidos de la norma, no pueden ser utilizados para la evaluación del D.S.90.

Las siguientes tablas muestran los LCM informados por los participantes que son mayores a los límites máximos permitidos (LPM) en el D.S. N° 90/2000 (recuadros rojos):

Tabla 12-1. Comparación LCM con D.S. N°90/2000

LCM informados > LPM D.S. N° 90/2000					
Parámetro	Método	n	Min	Máx	
Aluminio total (Al)	NCh2313/25.Of97.	8	0,005	0,164	
Arsénico total (As)	NCh2313/25.Of97.	4	0,01	0,046	
Cadmio total (Cd)	NCh2313/10.Of96.	7	0,002	0,04	
	NCh2313/25.Of97.	7	0,0005	0,05	
Cinc total (Zn)	NCh2313/10.Of96.	8	0,005	0,25	
	NCh2313/25.Of97.	6	0,0002	0,059	
Cobre total (Cu)	NCh2313/10.Of96.	9	0,01	0,11	
	NCh2313/25.Of97.	7	0,0005	0,05	
Cromo total (Cr)	NCh2313/10.Of96.	6	0,007	0,16	
	NCh2313/25.Of97.	6	0,001	0,05	
Manganeso total (Mn)	NCh2313/10.Of96.	9	0,01	0,21	
	NCh2313/25.Of97.	7	0,001	0,05	
Níquel total (Ni)	NCh2313/10.Of96.	7	0,01	0,16	
	NCh2313/25.Of97.	7	0,001	0,05	
Plomo total (Pb)	NCh2313/10.Of96.	7	0,03	0,11	
	NCh2313/25.Of97.	6	0,001	0,06	
Selenio total (Se)	NCh2313/25.Of97.	4	0,01	0,044	

Parámetro	Tabla 1	Tabla 2	Tabla 3	Tabla 4	Tabla 5
Aluminio total (Al)	5	10	1	1	10
Arsénico total (As)	0,5	1	0,1	0,2	0,5
Cadmio total (Cd)	0,01	0,3	0,02	0,02	0,5
Cinc total (Zn)	3	20	5	5	5
Cobre total (Cu)	1	3	0,1	1	3
Cromo total (Cr)			2,5	2,5	10
Manganeso total (Mn)	0,3	3	0,5	2	4
Níquel total (Ni)	0,2	3	0,5	2	4
Plomo total (Pb)	0,05	0,5	0,2	0,2	1
Selenio total (Se)	0,01	0,1	0,01	0,01	0,03

### Uso de métodos autorizados

A pesar de que las instrucciones del EA fueron explícitas en indicar los métodos que debían utilizarse y de que todos los participantes se encontraban autorizados en dichos métodos, el 19% de los resultados fueron determinados a partir de un método no requerido.

Lo anterior es de relevancia, puesto que el D.S. N° 90/2000 establece claramente los métodos que deben utilizarse por cada parámetro, los que corresponden a la serie NCh2313. Utilizar métodos distintos a los exigidos, implica el no cumplimiento de esta norma por parte de los titulares de proyectos.

### Incertidumbre

De los resultados reportados, el análisis de la incertidumbre informada se realizó exclusivamente respecto de aquellos participantes que utilizaron los métodos requeridos. El 90% de las ETFA informó una incertidumbre menor al 20% del resultado informado. Cinco ETFA informaron una incertidumbre mayor al 50% del resultado informado; 3 de ellas informaron incertidumbres mayores al 100% de su resultado analítico.

Una incertidumbre que se encuentre dentro de los intervalos objetivo que defina el ente regulador, podría reducir la probabilidad de tomar una decisión incorrecta de evaluación de conformidad<sup>5</sup>. Asimismo, permitirá evaluar con una alta confianza la conformidad de la norma, así como la efectividad de las medidas de control implementadas por el regulado. De la misma manera, permitirá entregar información confiable para el diseño regulatorio.

Por otra parte, altas incertidumbres aumentarán la probabilidad de tomar una decisión incorrecta, ya sea respecto de declarar que un titular cumple con la norma, como de

<sup>5</sup> Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. BIPM, 2012.

declarar que no cumple con ella; de la misma manera, generará dudas respecto de los valores que se utilizan en el diseño regulatorio.

Finalmente, como resultado del seguimiento y control que se ha llevado a cabo en el marco de las autorizaciones ETFA, los ensayos de aptitud son una herramienta de control técnico versátil que no solo se hacen cargo de la evaluación del desempeño técnico de las ETFA, sino que además permiten conocer fehacientemente y de forma sistemática las brechas técnicas existentes y las mejoras que requieren ser aplicadas para asegurar la generación de datos confiables para la toma de decisiones ambientales.

### **13 COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES (COMMENTS AND RECOMMENDATIONS)**

#### **Evaluación de desempeño**

A pesar del buen desempeño de los participantes, se hace necesario establecer requerimientos de desempeño de las mediciones y análisis, con el fin de disponer de datos confiables que aseguren la correcta toma de decisiones, reduciendo las probabilidades de tomar decisiones incorrectas.

Se recomienda que aquellas ETFA que obtuvieron una calificación cercana al límite de la evaluación insatisfactoria, revisen y evalúen las posibles causas de tales resultados, a fin de implementar las medidas que correspondan.

Asimismo, aquellas ETFA que presentan desempeños por debajo del nivel mínimo aceptable (calificación insatisfactoria), deberán realizar un análisis de causa de su bajo desempeño, a fin de implementar las correspondientes acciones correctivas.

Los resultados obtenidos en este ejercicio, así como en los siguientes que desarrolle la SMA, podrán ser utilizados para determinar la continuidad de las autorizaciones como ETFA, además de ser informados al Instituto Nacional de Normalización (INN), en el marco del Convenio INN-SMA.

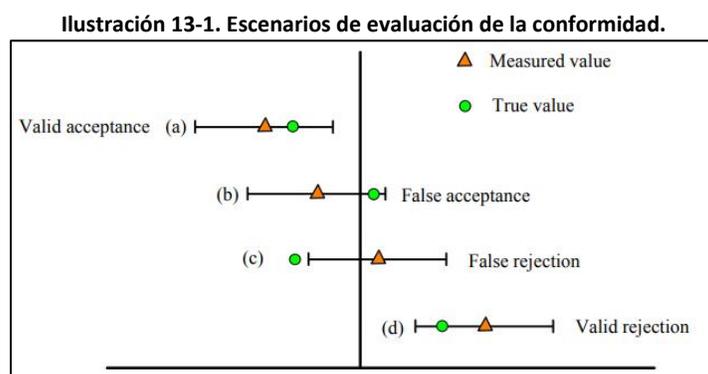
#### **Sobre y subestimación del Valor Esperado (VE)**

El 61% de los resultados subestimaron los valores esperados del ensayo de aptitud, mientras que un 30% de ellos los sobreestimó. Es importante poder conocer esta proporción en el tiempo, de manera de evaluar las probabilidades que existen de que los resultados de las ETFA sobreestimen o subestimen las concentraciones de contaminantes en las aguas residuales.

Si una gran parte de los resultados de las ETFA, consistentemente subestiman las concentraciones en la muestra, puede haber una alta probabilidad de que la evaluación de la norma sea más laxa para los titulares.

Es en este sentido que la incertidumbre de medida de la ETFA, así como la *incertidumbre objetivo*, representan un importante rol en la evaluación de la conformidad. El *Bureau de pesos y medidas* (BIPM), recomienda definir intervalos de aceptación de los valores medidos, que permitan equilibrar los riesgos de decisiones incorrectas de aceptación/rechazo de manera que se reduzcan al mínimo los costos asociados a esas decisiones incorrectas.

De esta manera y tal como se muestra en la siguiente figura, se podrá abordar el problema de evaluar la conformidad de manera incorrecta. En los casos b) y c), se presentan los errores de decisión basados solamente en la comparación del límite máximo permitido (línea negra vertical) con los valores medidos (triángulos), respecto del verdadero valor (círculos verdes) del contaminante presente en la matriz (agua residual, agua superficial, aire, entre otros):



Fuente: Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. JCGM 106:2012. BIPM.

### Límites de cuantificación

Es necesario que el titular se asegure de que los métodos utilizados sean los adecuados para realizar los análisis que se requieren; vale decir que los métodos utilizados para informar un valor de concentración de contaminantes, cuenten con un LCM menor al valor normado.

### Incertidumbre de medida

Si bien la mayor parte de los participantes presentaron incertidumbres por debajo del valor de referencia del proveedor de las muestras, se recomienda definir incertidumbres objetivo<sup>6</sup> para la evaluación de los resultados analíticos, de manera de asegurar que estos cumplen con un estándar de confianza mínima que permita evaluar la conformidad de la norma, con una baja probabilidad de tomar una decisión incorrecta.

<sup>6</sup> BIPM (JCGM 106:2012); EURACHEM/CITAC  
 Superintendencia del Medio Ambiente - *Superintendency for the Environment*  
 Departamento de Análisis Ambiental – *Department of Environmental Analysis*  
 Teatinos 280, Pisos 7, 8 y 9, Santiago / ast@sma.gob.cl / www.sma.gob.cl  
 INFORME DE RESULTADOS - EA-SMA-02-20  
 AST-INF-001/V11

Por otra parte, se recomienda a las ETFA realizar una revisión de la aplicación de los métodos y cálculo de incertidumbres, para los casos en que la incertidumbre de medida sea mayor a un 20% de los resultados informados.

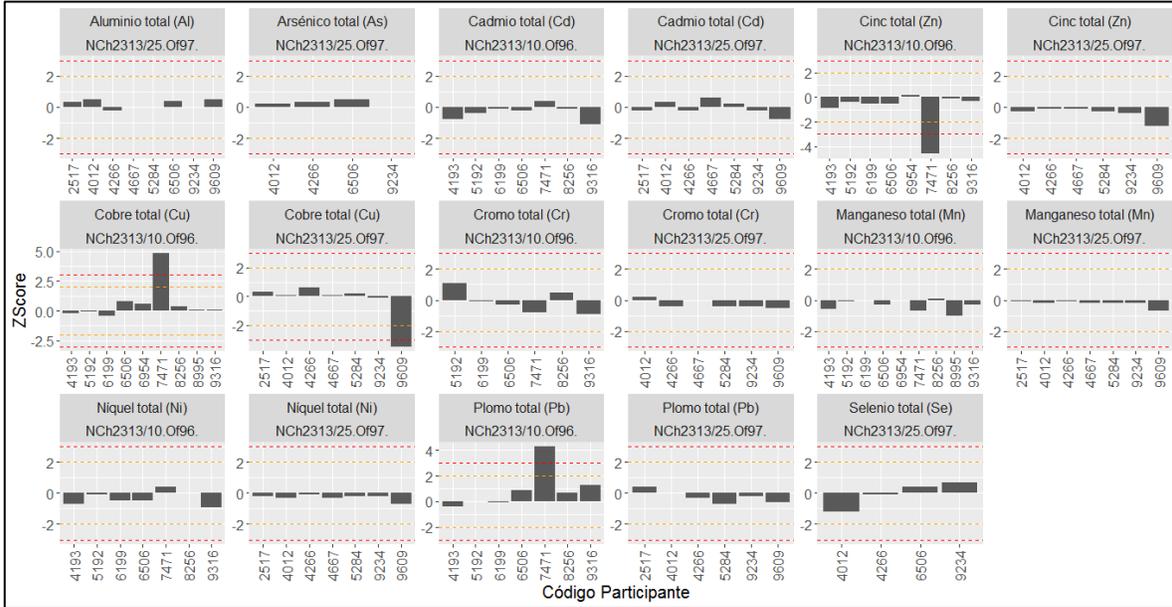
**Nota:** Este informe actualiza y reemplaza al emitido con fecha 13 de noviembre de 2020. Se actualizan las evaluaciones insatisfactorias de participantes que no se encontraban autorizados para análisis químico de metales totales bajo los métodos NCh2313/10 y NCh2313/25. Asimismo, se actualizó la Tabla 11-1, Tabla 11-4 y el Anexo 3.

## 14 REFERENCIAS (*REFERENCES*)

- ISO 13528:2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO.
- AST-PRO-013 Versión 12. Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Aguas con presencia de Contaminantes . Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- AST-REG-010 Versión 06. Confidencialidad de Ensayos de Aptitud. Área de Autorización y Seguimiento a Terceros, Departamento de Análisis Ambiental de la SMA.
- Interlaboratory Proficiency Test 11/2019. Metals in waste waters. SYKE, 2019.
- Recomendaciones de calidad de la información a ingresar en los registros de calidad del agua para la gestión ambiental. Límites de determinación, incertidumbres y tiempos y métodos de almacenamiento de analitos en agua. - 2da edición revisada. SYKE, 2016. (Versión en Finés).
- Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. BIPM, 2012.
- “R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).”

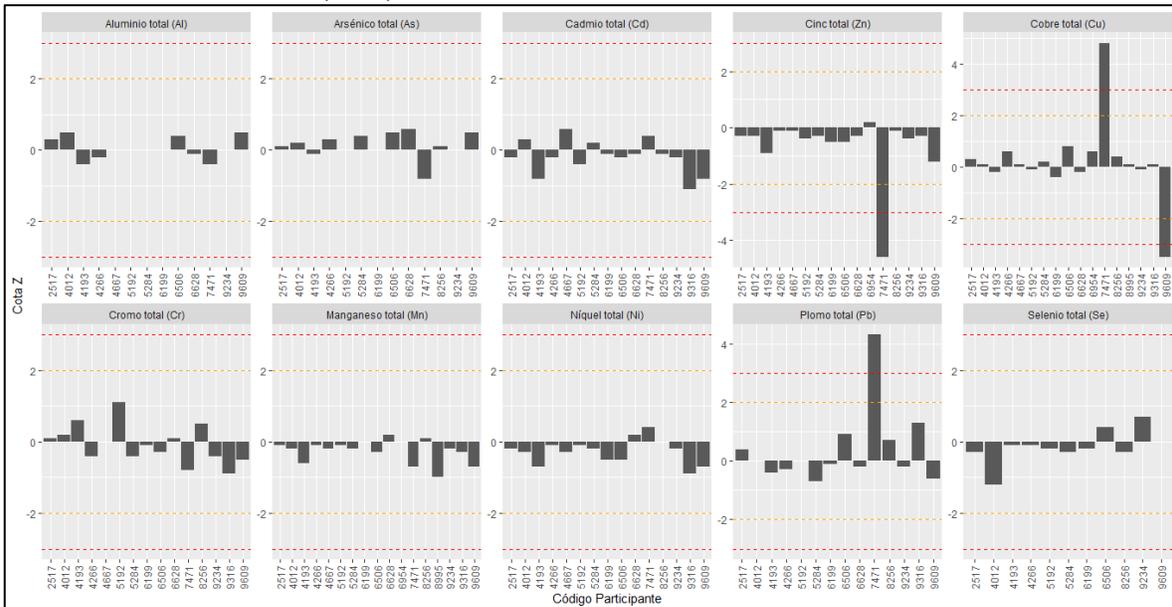
## 15 ANEXO 1 - RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO (APPENDIX 1 - PERFORMANCE EVALUATION RESULTS)

Gráfico 15-1. Cota Z según los métodos requeridos.

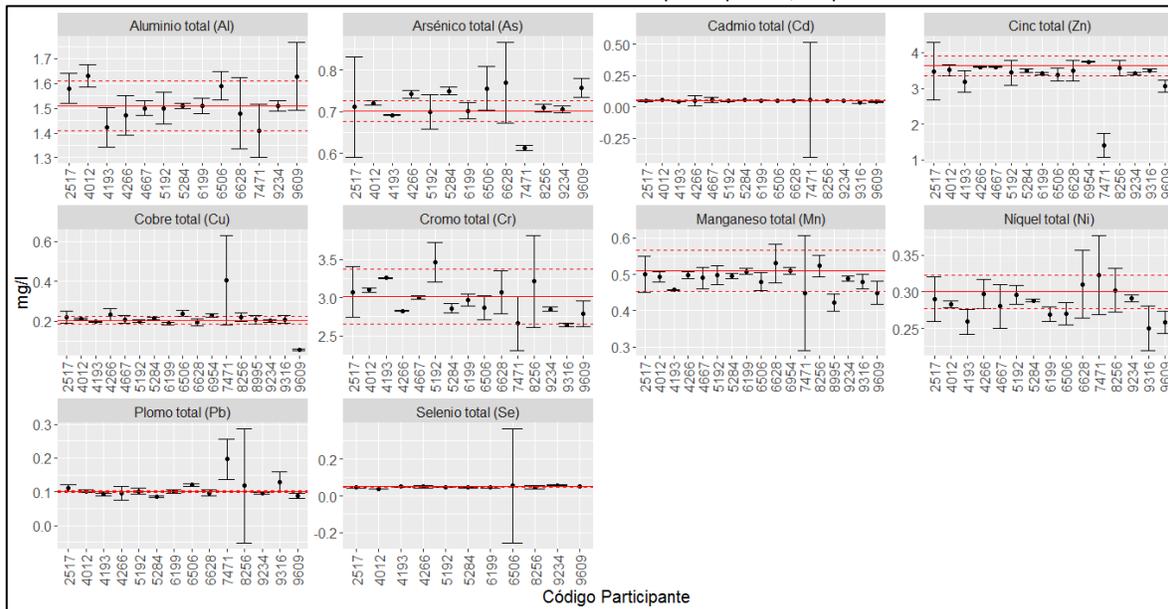


## 16 ANEXO 2 – RESULTADOS Y EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO CONSIDERANDO TODOS LOS MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS (APPENDIX 2 – RESULTS AND PERFORMANCE EVALUATION CONSIDERING ALL REPORTED ANALYTICAL METHODS)

Gráfico 16-1. Cota Z de todos los participantes.



**Gráfico 16-2. Resultados con incertidumbre de medida de todos los participantes, respecto del VE.**



Línea continua roja: Valor Esperado

Líneas segmentadas: Incertidumbre expandida del Valor Esperado

**Gráfico 16-3. Distribución de los LCM informados, para todos los métodos utilizados.**

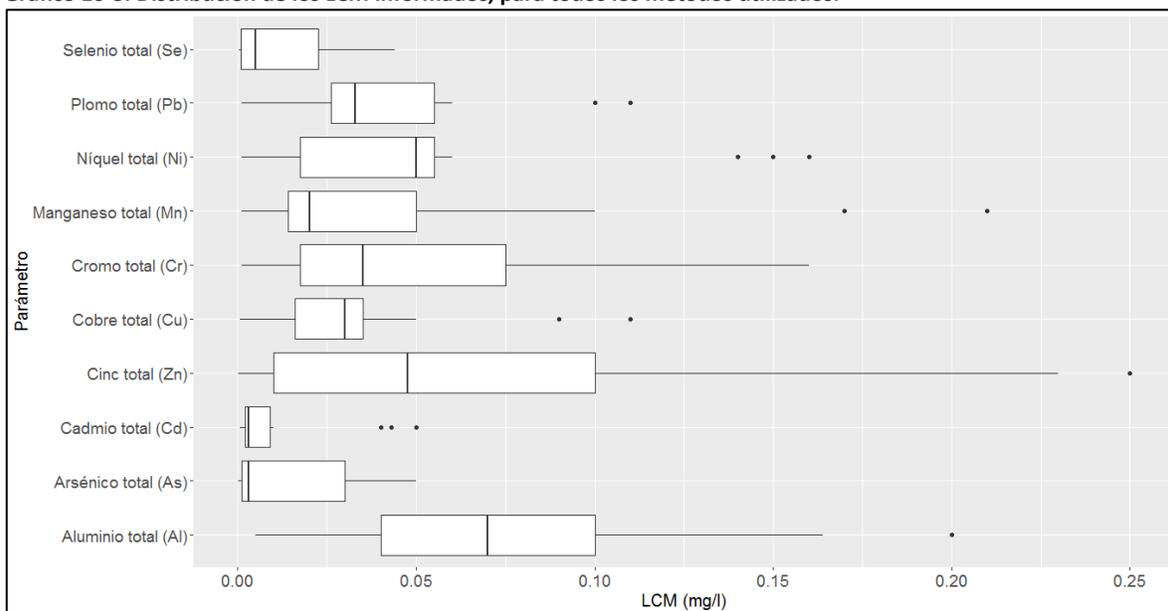
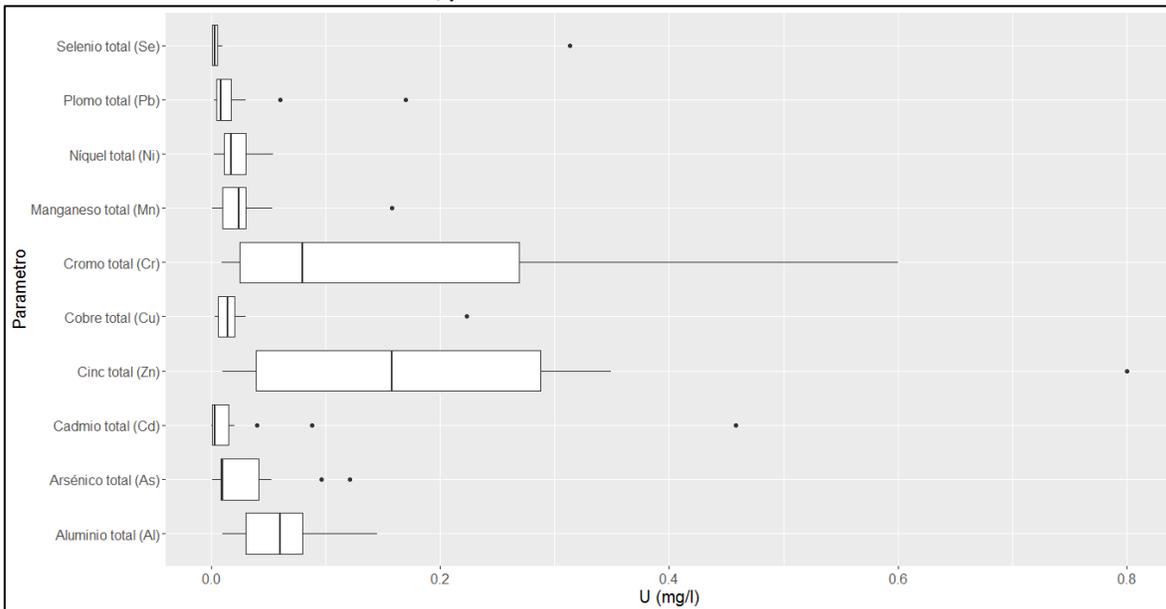


Gráfico 16-4. Distribución de la U informada, para todos los métodos utilizados.



## 17 ANEXO 3 - RESULTADOS ANALÍTICOS DE LOS LABORATORIOS PARTICIPANTES, POR PARÁMETRO (APPENDIX 3 - ANALYTICAL RESULTS OF THE PARTICIPATING LABORATORIES, BY PARAMETER)

Parámetro: Aluminio

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,09	1,58	0,06	0,3
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,164	1,63	0,0458	0,5
4193	SM3111.D	0,1	1,423	0,079	-
4266	NCh2313/25	0,034	1,471	0,08	-0,2
4667	NCh2313/25	0,05	1,5	0,03	0,0
5192	SM3111.D	0,2	1,50	0,064	-
5284	NCh2313/25	0,005	1,51	0,01	0,0
6199	SM3111.D	0,07	1,51	0,03	-
6506	NCh2313/25	0,04	1,59	0,057***	0,4
6628	Método propio	0,05	1,48	0,145336***	**
6954	SM3111.D	-	*	1,0	-
7471	SM3111.D	0,2	1,410	0,108	-
9234	NCh2313/25	0,1	1,51	0,021	0,0
9609	NCh2313/25	0,03	1,628	0,137	0,5
	VE		1,51		
	Promedio		1,52		
	Desv. Est.		0,07		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Arsénico

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/9	0,001	0,711	0,121	-
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,031	0,721	0,0054	0,2
4193	NCh2313/9	0,003	0,6912	0,0011	-
4266	NCh2313/25	0,046	0,742	0,01	0,3
5192	SM3114.B	0,0001	0,700	0,041	-
5284	NCh2313/9	0,0005	0,75	0,01	-
6199	NCh2313/9	0,0005	0,7019	0,02	-
6506	NCh2313/25	0,030	0,756	0,05292***	0,5
6628	Método propio	0,05	0,77	0,096481***	**
7471	NCh2313/9	0,003	0,612	0,006	-
8256	NCh2313/9	0,001	0,709	0,01	-
9234	NCh2313/25	0,01	0,705	0,008	0,0
9609	NCh2313/9	0,003	0,757	0,022	**
	VE		0,70		
	Promedio		0,72		
	Desv. Est.		0,04		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Cadmio

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,002	0,050	0,008	-0,2
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,001	0,056	0,0002	0,3
4193	NCh2313/10	0,002	0,0437	0,0003	-0,8
4266	NCh2313/25	0,043	0,050	0,04	-0,2
4667	NCh2313/25	0,05	0,060	0,02	0,6
5192	NCh2313/10	0,008	0,048	0,003	-0,4
5284	NCh2313/25	0,0005	0,055	0,001	0,2
6199	NCh2313/10	0,008	0,0513	0,003	-0,1
6506	NCh2313/10	0,04	0,05	0,00275***	-0,2
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,005	0,052	0,0046***	**
7471	NCh2313/10	0,002	0,057	0,458	0,4
8256	NCh2313/10	0,002	0,052	0,001	-0,1
9234	NCh2313/25	0,002	0,050	0,001	-0,2
9316	NCh2313/10	0,01	0,04	0,01	-1,1
9609	NCh2313/25	0,003	0,043	0,004	-0,8
	VE		0,05		
	Promedio		0,05		
	Desv. Est.		0,01		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Cinc

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	SM3120.B.	0,05	3,48	0,80	-
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,059	3,51	0,1512	-0,30
4193	NCh2313/10	0,1	3,189	0,298	-0,90
4266	NCh2313/25	0,045	3,598	0,02	-0,10
4667	NCh2313/25	0,05	3,6	0,02	-0,10
5192	NCh2313/10	0,005	3,44	0,349	-0,40
5284	NCh2313/25	0,0002	3,50	0,05	-0,30
6199	NCh2313/10	0,04	3,41	0,04	-0,50
6506	NCh2313/10	0,03	3,4	0,1757***	-0,50
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,100	3,487	0,2845***	**
6954	NCh2313/10	0,01	3,74	0,01	0,20
7471	NCh2313/10	0,1	1,408	0,337	-4,60
8256	NCh2313/10	0,25	3,56	0,21	-0,10
9234	NCh2313/25	0,01	3,42	0,036	-0,40
9316	NCh2313/10	0,23	3,50	0,04	-0,30
9609	NCh2313/25	0,006	3,053	0,165	-1,20
	VE		3,63		
	Promedio		3,33		
	Desv. Est.		0,536834		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Cobre

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,03	0,22	0,03	0,30
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,027	0,212	0,0033	0,10
4193	NCh2313/10	0,03	0,198	0,004	-0,20
4266	NCh2313/25	0,035	0,233	0,03	0,60
4667	NCh2313/25	0,05	0,21	0,02	0,10
5192	NCh2313/10	0,011	0,201	0,007	-0,10
5284	NCh2313/25	0,0005	0,216	0,006	0,20
6199	NCh2313/10	0,02	0,1901	0,007	-0,40
6506	NCh2313/10	0,016	0,240	0,0144***	0,80
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,050	0,196	0,0181496***	**
6954	NCh2313/10	0,01	0,23	0,01	0,60
7471	NCh2313/10	0,03	0,406	0,223	4,80
8256	NCh2313/10	0,09	0,221	0,02	0,40
8995	NCh2313/10	0,03	0,209	0,021	0,10
9234	NCh2313/25	0,02	0,203	0,006	-0,10
9316	NCh2313/10	0,11	0,21	0,02	0,10
9609	NCh2313/25	0,015	0,059	0,003	-3,50
	VE		0,206		
	Promedio		0,21		
	Desv. Est.		0,06		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Cromo

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	SM3120.B.	0,03	3,07	0,33	**
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,007	3,10	0,0290	0,2
4193	SM3111.B.	0,05	3,254	0,009	-
4266	NCh2313/25	0,035	2,827	0,01	-0,4
4667	NCh2313/25	0,05	3,0	0,02	0,0
5192	NCh2313/10	0,007	3,46	0,259	1,1
5284	NCh2313/25	0,001	2,86	0,06	-0,4
6199	NCh2313/10	0,1	2,97	0,08	-0,1
6506	NCh2313/10	0,12	2,87	0,15498***	-0,3
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,02	3,07	0,278756***	**
7471	NCh2313/10	0,05	2,664	0,353	-0,8
8256	NCh2313/10	0,12	3,21	0,6	0,5
9234	NCh2313/25	0,02	2,85	0,031	-0,4
9316	NCh2313/10	0,16	2,64	0,02	-0,9
9609	NCh2313/25	0,015	2,788	0,169	-0,5
	VE		3,01		
	Promedio		2,98		
	Desv. Est.		0,22		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Manganeso

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,01	0,50	0,05	-0,1
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,014	0,493	0,0135	-0,2
4193	NCh2313/10	0,1	0,457	0,0009	-0,6
4266	NCh2313/25	0,036	0,498	0,01	-0,1
4667	NCh2313/25	0,05	0,49	0,03	-0,2
5192	NCh2313/10	0,02	0,498	0,027	-0,1
5284	NCh2313/25	0,001	0,495	0,007	-0,2
6199	NCh2313/10	0,04	0,5082	0,008	0,0
6506	NCh2313/10	0,02	0,48	0,02448***	-0,3
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,05	0,53	0,05353***	**
6954	NCh2313/10	0,01	0,51	0,01	0,0
7471	NCh2313/10	0,1	0,449	0,158	-0,7
8256	NCh2313/10	0,17	0,523	0,03	0,1
8995	NCh2313/10	0,02	0,423	0,024	-1,0
9234	NCh2313/25	0,02	0,489	0,007	-0,2
9316	NCh2313/10	0,21	0,48	0,02	-0,3
9609	NCh2313/25	0,003	0,449	0,032	-0,7
	VE		0,51		
	Promedio		0,49		
	Desv. Est.		0,03		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-” indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Níquel

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,03	0,29	0,03	-0,2
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,014	0,283	0,0045	-0,3
4193	NCh2313/10	0,05	0,259	0,017	-0,7
4266	NCh2313/25	0,033	0,297	0,02	-0,1
4667	NCh2313/25	0,05	0,28	0,03	-0,3
5192	NCh2313/10	0,06	0,296	0,013	-0,1
5284	NCh2313/25	0,001	0,288	0,002	-0,2
6199	NCh2313/10	0,01	0,2691	0,01	-0,5
6506	NCh2313/10	0,15	0,27	0,01566***	-0,5
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,05	0,31	0,046314***	**
7471	NCh2313/10	0,05	0,323	0,054	0,4
8256	NCh2313/10	0,14	0,302	0,03	0,0
9234	NCh2313/25	0,02	0,291	0,005	-0,2
9316	NCh2313/10	0,16	0,25	0,03	-0,9
9609	NCh2313/25	0,015	0,258	0,015	-0,7
	VE		0,30		
	Promedio		0,28		
	Desv. Est.		0,02		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-” indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Plomo

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/25	0,04	0,11	0,01	0,4
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,007	0,102	0,0043	0,0
4193	NCh2313/10	0,03	0,0924	0,004	-0,40
4266	NCh2313/25	0,036	0,095	0,02	-0,30
4667	NCh2313/25	0,1	<LCM	0,02	***
5192	NCh2313/10	0,04	0,101	0,009	0,0
5284	NCh2313/25	0,001	0,086	0,002	-0,70
6199	NCh2313/10	0,03	0,0998	0,005	-0,10
6506	NCh2313/10	0,06	0,12	0,00480****	0,90
6523	-	-	-	-	*
6628	Método propio	0,025	0,096	0,0088032****	**
7471	NCh2313/10	0,03	0,197	0,060	4,30
8256	NCh2313/10	0,10	0,1176	0,17	0,70
9234	NCh2313/25	0,02	0,096	0,002	-0,20
9316	NCh2313/10	0,11	0,13	0,03	1,30
9609	NCh2313/25	0,06	0,088	0,007	-0,60
	VE		0,10		
	Promedio		0,11		
	Desv. Est.		0,03		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* Insatisfactorio debido a que LCM < VE

\*\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

Parámetro: Selenio

Unidad de medida: mg/L

CÓDIGO	MÉTODO	LCM	RESULTADO	U	COTA Z
2517	NCh2313/30	0,004	0,047	0,004	-
3796	-	-	-	-	*
4012	NCh2313/25	0,037	0,037	0,0008	-1,2
4193	NCh2313/30	0,005	0,050	0,0008	-
4266	NCh2313/25	0,044	0,050	0,006	-0,1
5192	SM3114.C.	0,0003	0,0483	0,003	-
5284	NCh2313/30	0,0005	0,047	0,002	-
6199	NCh2313/30	0,0007	0,0490	0,005	-
6506	NCh2313/25	0,030	0,055	0,3135***	0,4
6628	Método propio	0,05	<LCM	-	**
8256	NCh2313/30	0,001	0,047	0,01	-
9234	NCh2313/25	0,01	0,059	0,001	0,7
9609	NCh2313/30	0,015	0,051	0,001	**
	VE		0,05		
	Promedio		0,05		
	Desv. Est.		0,01		

U: Incertidumbre expandida de medida (k=2; 95% de confianza)

\* Insatisfactorio por resultado no informado.

\*\* Insatisfactorio porque utiliza un método no requerido en las instrucciones.

\*\*\* U informada como porcentaje.

Cota Z con signo “-“ indica que no se encontraba autorizado para el método, por lo que no se evaluó desempeño.

**18 ANEXO 4 – VALOR NORMA (D.S. 90/2000 MINSEGRES) Y VALOR ESPERADO DEL ENSAYO DE APTITUD (APPENDIX 4 - STANDARD VALUE (D.S. 90/2000 MINSEGRES) AND EXPECTED VALUE OF THE PROFICIENCY TEST)**

Valor Esperado (VE): Línea continua azul

