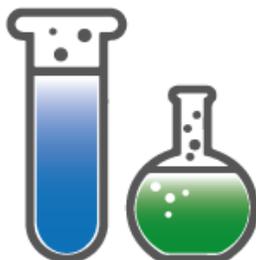


INFORME DE RESULTADOS ENSAYO DE APTITUD EA-SMA-02-21

Análisis químico de Aguas Residuales
(QAR)

LABORATORIO DE ALTA COMPLEJIDAD
DIVISION DE SEGUIMIENTO E INFORMACIÓN AMBIENTAL
SUPERINTENDENCIA DEL MEDIOAMBIENTE



INFORME DE RESULTADOS ENSAYO DE APTITUD EA-SMA-02-21

Análisis químico de Aguas Residuales (QAR)

LABORATORIO DE ALTA COMPLEJIDAD
DIVISION DE SEGUIMIENTO E INFORMACIÓN AMBIENTAL
SUPERINTENDENCIA DEL MEDIOAMBIENTE

18 de noviembre de 2021

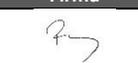
	Nombre	Cargo	Firma
Aprobado (Approved by)	Rodrigo Romero M.	Director Laboratorio de Alta Complejidad	
Revisado (Revised by)	Rodrigo Carrasco C.	Encargado de Calidad, Laboratorio de Alta Complejidad	
Elaborado (Prepared by)	Camilo Montes M.	Encargado de Ensayos de Aptitud, Laboratorio de Alta Complejidad	

Tabla de Contenidos

Tema - Subject	Página - Page
IDENTIFICACIÓN DE LOS PARTICIPANTES	5
DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD	6
1 RESUMEN EJECUTIVO	7
2 DEFINICIONES	8
3 INTRODUCCIÓN	9
4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS	9
5 COMITÉ TÉCNICO DE REVISIÓN	9
6 PREPARACIÓN DE LOS ITEMS DE ENSAYO	10
6.1 TRAZABILIDAD DEL VALOR ESPERADO	10
7 HOMOGENEIDAD Y ESTABILIDAD	10
8 ENVÍO DE MUESTRAS Y REPORTE DE RESULTADOS	10
9 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS	11
10 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	12
10.1 VALORES ESPERADOS (VE) E INCERTIDUMBRE DEL VE	12
10.2 CÁLCULO DE LA COTA Z/EN	13
10.3 DETERMINACIÓN DEL CRITERIO DE EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DEL ENSAYO DE APTITUD (CEDEA)	14
10.4 DETERMINACIÓN DEL PUNTAJE POR PARÁMETRO	15
10.5 USO DE DECIMALES	15
11 RESULTADOS	15
11.1 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO	15
11.2 INCERTIDUMBRE EXPANDIDA DE LOS RESULTADOS REPORTADOS POR LOS PARTICIPANTES	19

11.3 LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO	24
<u>12 CONCLUSIONES</u>	<u>25</u>
<u>13 COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES</u>	<u>26</u>
<u>14 REFERENCIAS</u>	<u>28</u>
<u>15 ANEXOS</u>	<u>29</u>
15.1 ANEXO 1 – RESULTADOS ENTREGADOS POR LOS PARTICIPANTES	29
15.2 ANEXO 2 – EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO SEGÚN MÉTODO DE ANÁLISIS UTILIZADO	33

IDENTIFICACIÓN DE LOS PARTICIPANTES

N°	CÓDIGO ETFA	NOMBRE PARTICIPANTE	CÓDIGO PARTICIPANTE
1.	001-03	BIODIVERSA LABORATORIO VIÑA DEL MAR	5931
2.	001-04	BIODIVERSA LABORATORIO CONCEPCIÓN	3668
3.	003-01	HIDROLAB SANTIAGO	4637
4.	004-01	AGQ CHILE SA	3651
5.	010-01	CESMEC S.A SEDE SANTIAGO	7661
6.	010-02	CESMEC S.A SEDE CONCEPCIÓN	4394
7.	010-03	CESMEC S.A SEDE IQUIQUE	7277
8.	011-01	LABORATORIO ANAM CENTRO	1020
9.	013-01	SILOB LABORATORIO PUERTO MONTT	8143
10.	015-01	ALGORITMOS - CASA MATRIZ	4082
11.	016-01	DICTUC AGUAS Y RILES	9283
12.	021-01	UDC LABORATORIO DE RECURSOS RENOVABLES	1123
13.	021-02	UDC LABORATORIO DE OCEANOGRAFÍA QUÍMICA	5203
14.	021-03	UDC LABORATORIO DE ENSAYOS EULA	7385
15.	022-01	UCN LABORATORIO DE SERVICIOS ANALÍTICOS	3827
16.	023-01	SGS SANTIAGO	2865
17.	028-01	BIOTECMAR	6441
18.	029-01	ALS LIFE SCIENCES CHILE S.A – ANTOFAGASTA	3368
19.	029-02	ALS LIFE SCIENCES CHILE S.A – SANTIAGO	5476
20.	039-01	UAUSTRAL LABORATORIO DE ALIMENTOS Y AGUAS	6213
21.	048-01	UFRO LABORATORIO DE ENSAYOS AMBIENTALES	2549

DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD

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.

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

1 RESUMEN EJECUTIVO

El presente Ensayo de Aptitud de análisis químico de metales totales en aguas residuales, contó con la participación 21 laboratorios ambientales autorizados por la SMA como Entidades Técnicas de Fiscalización Ambiental (ETFA). Este Ensayo, contiene un total de 223 resultados evaluados (analitos, metales-analizados) de los cuales el 90,65% de ellos presenta un desempeño satisfactorio.

Asimismo, algunos laboratorios reportan resultados con valores de LCM mayores al VE y algunos resultados con valores menores al LCM informado.

Solo un (1) resultado fue determinado a partir de un método no requerido, de acuerdo con las instrucciones entregadas por la SMA a las ETFA.

Por otra parte, respecto de la incertidumbre asociada a los resultados evaluados, el 92% de estos resultados presenta una incertidumbre menor o igual al 20%; un 6% una incertidumbre entre el 50% y 100%; un 2% una incertidumbres mayor al 100% y solo un (1) resultado presenta una incertidumbre mayor al 2.000%.

Respecto de lo informado en el párrafo anterior, es importante definir una “incertidumbre objetivo” asociada a los resultados reportados, para una correcta evaluación de la conformidad. De esta forma asegurar que los resultados reportados por las ETFA cumpla con un estándar de confianza que contribuya a la adecuada toma de decisiones.

Finalmente, con el fin de disponer de datos de análisis químico de metales totales en aguas residuales confiables, que aseguren la correcta toma de decisiones, es necesario establecer algunos requerimientos complementarios al desempeño de las mediciones y análisis de las ETFA, principalmente respecto de LCM e incertidumbre asociados al nivel regulatorio.

2 DEFINICIONES

- **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

El objetivo del presente Ensayo de Aptitud (EA) es evaluar el desempeño analítico de las ETFA autorizadas para análisis químico de metales totales en aguas residuales.

La Superintendencia del Medio Ambiente, a través del Laboratorio de Alta Complejidad de la División de Seguimiento e Información Ambiental, ha desarrollado el presente Ensayo de Aptitud (EA-SMA-02-21) del tipo Análisis Químico de Aguas Residuales (QAR), dirigido a ETFA.

La realización de Ensayos de Aptitud a las ETFA, ha sido establecida de manera regular y sistemática, para verificar el desempeño analítico de éstas, 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 Ensayos de Aptitud de la SMA es obligatoria para todas las ETFA autorizadas en el alcance materia del ensayo y seleccionadas por la SMA para su participación. Asimismo, la SMA podrá aplicar medidas a las ETFA en base a sus resultados en los Ensayos de Aptitud, según los criterios que para ello defina.

La ejecución del presente EA fue realizada según lo descrito en el documento “Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Química de aguas con presencia de contaminantes y Química de aguas residuales (EA-PRO-013)”. La SMA se encuentra acreditada como “Proveedor de Ensayos de Aptitud” bajo la norma ISO/IEC17043¹.

4 ACTIVIDADES SUBCONTRATADAS

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 y adquiridos al Instituto Finlandés del Medio Ambiente (Suomen ympäristökeskus – SYKE), en el marco del memorando de entendimiento entre ambas instituciones.

5 COMITÉ TÉCNICO DE REVISIÓN

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

- Director de Laboratorio de Alta Complejidad de la SMA.
- Encargado de Ensayos de Aptitud, Laboratorio de Alta Complejidad de la SMA.
- Encargado de Calidad, Laboratorio de Alta Complejidad de la SMA.

¹ <https://www.scc.ca/en/accreditation/laboratories/superintendencia-del-medio-ambiente-0>

6 PREPARACIÓN DE LOS ÍTEMS DE ENSAYO

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:

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, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn y Zn.	Nalgene HDPE	250 ml	1,25 ml conc. HNO ₃ /250 ml	06-10-2020	30-11-2021	Agua residual industrial

6.1 Trazabilidad del valor esperado

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

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

Para el Ensayo de Aptitud EA-SMA-02-21 la homogeneidad y estabilidad de las muestras se certifica mediante el documento SYKE-2020-A-10, del 06 de octubre de 2020.

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

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: 05 de agosto de 2021
- Fecha límite para envío de resultados: 23 de agosto de 2021

Las muestras, luego de recibidas en Chile, fueron distribuidas por el Laboratorio de Alta Complejidad de la División de Seguimiento e Información Ambiental de la SMA 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 MÉTODOS ANALÍTICOS INFORMADOS

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 9-1:

Tabla 9-1. Lista de métodos utilizados.

Parámetro	Método	n	Parámetro	Método	n
Aluminio total (Al)	SM 3111. D.	6	Estaño total (Sn)	SM 3111. B.	3
	SM 3120. B.	1		NCh2313/25.Of97.	7
	Método propio	2		Método propio	1
	NCh2313/25.Of97.	8	Hierro total (Fe)	SM 3120. B.	1
Arsénico total (As)	SM 3114. B.	1		Método propio	2
	Método propio	2		NCh2313/10.Of96.	10
	NCh2313/25.Of97.	3		NCh2313/25.Of97.	7
	NCh2313/9.Of96.	11	Manganeso total (Mn)	SM 3120. B.	1
Cadmio total (Cd)	SM 3120. B.	1		Método propio	2
	Método propio	2		NCh2313/10.Of96.	10
	NCh2313/10.Of96.	8		NCh2313/25.Of97.	7
	NCh2313/25.Of97.	7	Molibdeno total (Mo)	SM 3120. B.	1
Cinc total (Zn)	SM 3111. B.	1		Método propio	2
	SM 3120. B.	1		NCh2313/13.Of98.	6
	Método propio	2		NCh2313/25.Of97.	7
	NCh2313/10.Of96.	8	Níquel total (Ni)	SM 3120. B.	1
	NCh2313/25.Of97.	7		Método propio	2

Cobre total (Cu)	SM 3120. B.	1		NCh2313/10.Of96.	7	
	Método propio	2		NCh2313/25.Of97.	8	
	NCh2313/10.Of96.	10		Plomo total (Pb)	SM 3120. B.	1
	NCh2313/25.Of97.	7			Método propio	2
		NCh2313/10.Of96.	8			
Cromo total (Cr)	SM 3111. B.	1		NCh2313/25.Of97.	7	
	SM 3120. B.	1	Selenio total (Se)	SM 3114. B.	1	
	NCh2313/10.Of96.	7		NCh2313/25.Of97.	3	
	NCh2313/25.Of97.	7		NCh2313/30.Of99.	10	
	Método propio	1		Método propio	1	

10 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

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 válidos disponibles (después de identificar datos atípicos para parámetros con 20 resultados), es menor a 20, por lo que finalmente los VE se obtuvieron a partir del valor de preparación informado por el PIE.

10.1 Valores esperados (VE) e Incertidumbre del VE

El “Valor Esperado” corresponde al “Valor de Preparación”, informado en el documento SYKE SYKE-2020-A-10. La incertidumbre estándar del VE (u), fue obtenida a partir de la incertidumbre expandida del VE (U) informada en el documento SYKE-2020-A-10.

La siguiente tabla muestra ambos valores:

Tabla 10-1. Valores esperados (VE), incertidumbre expandida (U) e incertidumbre estándar (u) del VE. Unidades en [mg/l].

Parámetro	VE	U(VE)	U(VE) [%]	u(VE)
Aluminio total (Al)	1,1	0,05	4,5	0,025
Arsénico total (As)	0,0143	0,0004	2,8	0,0002
Cadmio total (Cd)	0,0142	0,0008	5,6	0,0004
Cinc total (Zn)	3,49	0,22	6,3	0,11
Cobre total (Cu)	0,124	0,008	6,5	0,004
Cromo total (Cr)	2,78	0,2	7,2	0,1
Estaño total (Sn)	0,632	0,063	10,0	0,0315
Hierro total (Fe)	5,47	0,38	6,9	0,19
Manganeso total (Mn)	0,363	0,025	6,9	0,0125
Molibdeno total (Mo)	1,36	0,14	10,3	0,07
Níquel total (Ni)	0,239	0,013	5,4	0,0065
Plomo total (Pb)	0,0627	0,0015	2,4	0,00075
Selenio total (Se)	0,0142	0,0005	3,5	0,00025

El proceso para la determinación de los “Valores Esperados” se describe en la sección 4.5 del Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Química de aguas con presencia de contaminantes y Química de aguas residuales – EA-PRO-013.

10.2 Cálculo de la Cota Z/En

Para la evaluación de desempeño se utilizó la Cota Z, calculándola mediante la Ecuación 10-1:

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

Ecuación 10-1. Cálculo de la Cota Z.

Donde :

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

10.3 Determinación del Criterio de Evaluación de Desempeño del Ensayo de Aptitud (CEDEA)

El criterio de evaluación de desempeño del EA (CEDEA), corresponde a la desviación estándar del Ensayo de Aptitud, calculada de la siguiente manera a partir del modelo de Horwitz:

$$\sigma_R \begin{cases} 0,22c & \text{cuando } c < 1,2 \cdot 10^{-7} \\ 0,02c^{0,8495} & \text{cuando } 1,2 \cdot 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01c^{0,5} & \text{cuando } c > 0,138 \end{cases}$$

Ecuación 10-2. Ecuación de Horwitz

Donde,

σ_R = desviación estándar de reproducibilidad de Horwitz

c = fracción másica de las especies químicas a ser determinadas: $0 \leq c \leq 1$.

La desviación estándar del EA se presenta en la siguiente tabla ($\sigma_R = \sigma_{EA}$):

Tabla 10-2. Desviación estándar del Ensayo de Aptitud.

Parámetro	σ_{EA}	σ_{EA} [%]
Aluminio total (Al)	0,173457	15,8
Arsénico total (As)	0,003146	22,0
Cadmio total (Cd)	0,003124	22,0
Cinc total (Zn)	0,462552	13,3
Cobre total (Cu)	0,027158	21,9
Cromo total (Cr)	0,381282	13,7
Estaño total (Sn)	0,108328	17,1
Hierro total (Fe)	0,677564	12,4
Manganeso total (Mn)	0,067635	18,6
Molibdeno total (Mo)	0,207717	15,3
Níquel total (Ni)	0,047422	19,8
Plomo total (Pb)	0,013794	22,0
Selenio total (Se)	0,003124	22,0

10.4 Determinación del puntaje por parámetro

No aplica a este Ensayo de Aptitud, por tratarse de una sola muestra.

10.5 Uso de decimales

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” (σ_{EA}), se informa con el número de decimales correspondiente a las cifras significativas del “Valor Esperado”, tal como se ilustra en la Tabla 10-3.

Tabla 10-3. Ejemplo de determinación de números decimales.

Resultados transmitidos	
Valor Esperado	σ_{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 RESULTADOS

11.1 Evaluación del Desempeño

El desempeño de los laboratorios se calculó a partir de la ZScore (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 (Cota Z) presentada en este punto.

En resumen, se consideran los siguientes criterios para calificar de manera insatisfactoria la participación de una ETFA en el EA:

- Cota Z es menor a -2 y mayor a 2.
- Se informa un resultado como "<LCM", pero $VE \geq LCM$.
- Un participante no utiliza un método de análisis válido para el EA.
- Un participante no reporta un resultado o envía fuera de plazo.
- Resultado reportado es menor al LCM reportado.

En todos los parámetros evaluados, más del 80% de los participantes obtuvo un desempeño satisfactorio, siendo el Cd el parámetro con menor porcentaje de ETFA evaluadas satisfactoriamente, con un 80%.

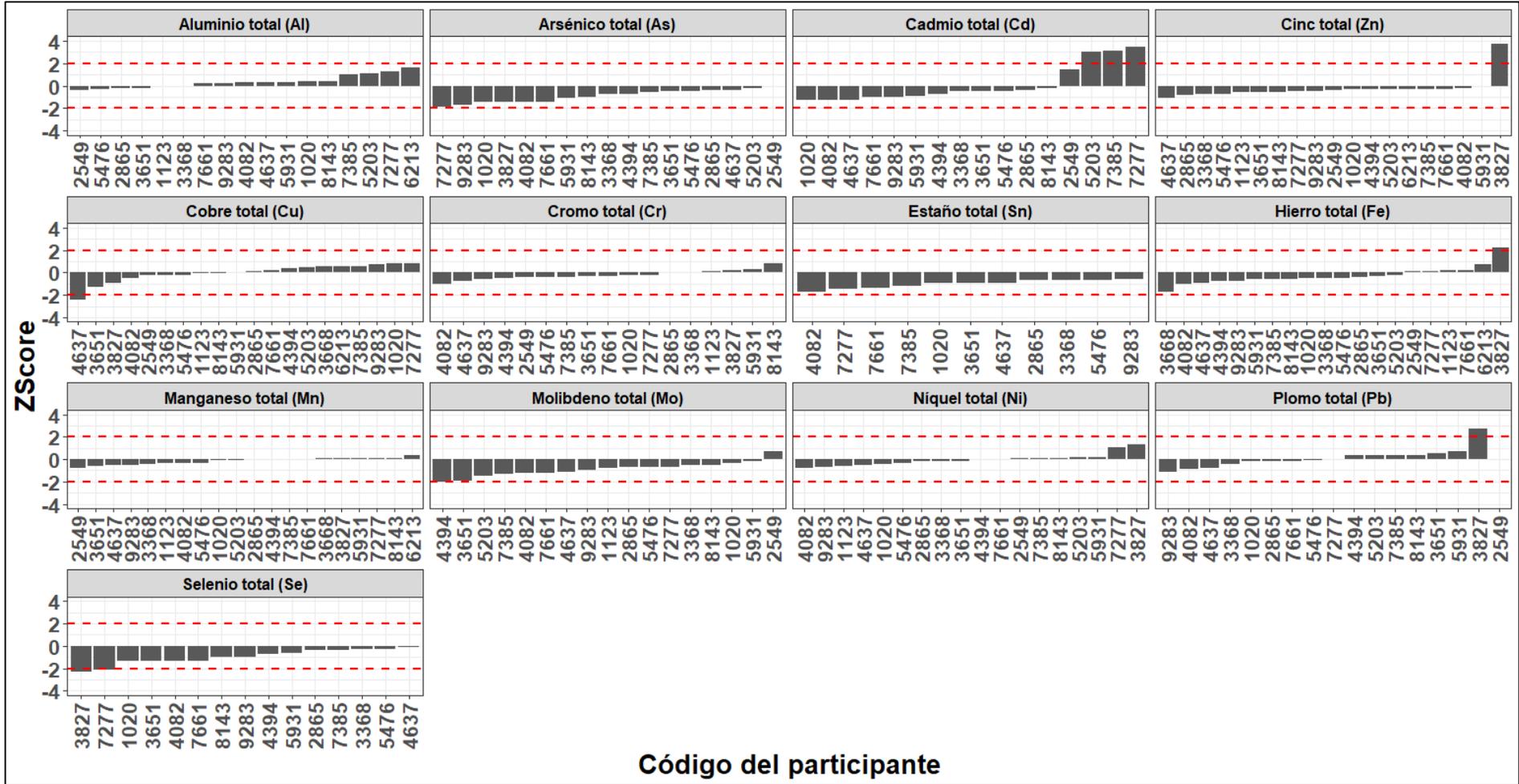
Tabla 11-1. Resumen evaluación desempeño (Cota Z)

Parametro	n	VE	U(VE)	U(VE) [%]	Resultado Mín	Resultado Máx	Resultado Promedio	s	s [%]	ETFA Satisfactorias	[%] ETFA Satisfactorias
Aluminio total (Al)	16	1,1000	0,0500	5	1,0240	1,3290	1,1478	0,0865	0,0754	16	100
Arsénico total (As)	16	0,0143	0,0004	3	0,0082	0,8660	0,0648	0,2137	3,2971	15	94
Cadmio total (Cd)	15	0,0142	0,0008	6	0,0100	0,0250	0,0148	0,0053	0,3580	12	80
Cinc total (Zn)	19	3,4900	0,2200	6	2,9700	5,2000	3,3718	0,4589	0,1361	18	95
Cobre total (Cu)	20	0,1240	0,0080	6	0,0580	0,1460	0,1232	0,0216	0,1753	19	95
Cromo total (Cr)	17	2,7800	0,2000	7	2,4000	3,0900	2,6957	0,1644	0,0610	17	100
Estaño total (Sn)	11	0,6320	0,0630	10	0,4500	0,5680	0,5215	0,0391	0,0749	11	100
Hierro total (Fe)	20	5,4700	0,3800	7	4,3310	6,9300	5,2611	0,5252	0,0998	19	95
Manganeso total (Mn)	20	0,3630	0,0250	7	0,3120	0,3900	0,3523	0,0198	0,0562	20	100
Molibdeno total (Mo)	16	1,3600	0,1400	10	0,9750	1,5080	1,1941	0,1221	0,1023	16	100
Níquel total (Ni)	18	0,2390	0,0130	5	0,2000	0,3010	0,2374	0,0262	0,1103	18	100
Plomo total (Pb)	17	0,0627	0,0015	2	0,0480	0,1390	0,0685	0,0216	0,3154	15	88
Selenio total (Se)	13	0,0142	0,0005	4	0,0070	0,0132	0,0110	0,0021	0,1889	11	85

s = desviación estándar

Los resultados del EA muestran una tendencia a la subestimación de los valores esperados (VE), con pocos resultados fuera del intervalo satisfactorio, tal como se observa en la siguiente figura (Línea segmentada roja: Cota $Z = [-2,2]$):

Gráfico 11-1. ZScore EA-SMA-02-21



Código del participante

Los resultados de la evaluación de desempeño presentada en la Tabla 11-2, se interpretan de la siguiente manera:

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

La Tabla 11-2 presenta la evaluación final del desempeño de los participantes, considerando además del criterio Cota Z, los criterios cualitativos indicados anteriormente:

Tabla 11-2. Evaluación final del desempeño de los participantes.

Participante	Al	As	Cd	Zn	Cu	Cr	Sn	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Parámetros a reportar	Parámetros no evaluados	Parámetros Satisfactorios	[%] Satisfactorio
1020	0,4	****	****	-0,3	0,8	-0,2	-0,9	-0,5	-0,1	-0,3	-0,4	-0,2	****	13	0	10	77
1123	0		(1)	-0,6	-0,1	0,1		0,2	-0,3	-0,8	-0,6	(1)		10	2	8	100
2549	-0,4	270,7	1,5	-0,4	-0,2	-0,4		0,1	-0,8	0,7	0,1	5,5		11	0	9	82
2865	-0,2	-0,4	-0,4	-0,8	0,1	0	-0,7	-0,4	0	-0,7	-0,2	-0,2	-0,4	13	0	13	100
3368	0	-0,7	-0,5	-0,7	-0,2	0	-0,7	-0,5	-0,4	-0,5	-0,2	-0,4	-0,3	13	0	13	100
3651	-0,2	-0,5	-0,5	-0,6	-1,3	-0,3	-0,9	-0,3	-0,6	-1,9	-0,2	0,5	-1,3	13	0	13	100
3668					0,6			-1,7	0,1					3	0	3	100
3827	***	-1,4	(1)	3,7	-0,9	0,2		2,2	0,1	***	1,3	2,7	-2,3	12	1	5	45
4082	0,3	-1,4	-1,3	-0,2	-0,5	-1	-1,7	-1	-0,3	-1,2	-0,8	-0,9	-1,3	13	0	13	100
4394	***	-0,7	-0,7	-0,3	0,4	-0,5	***	-0,8	0	**	0	0,4	-0,7	13	0	10	77
4637	0,3	-0,4	-1,3	-1,1	-2,4	-0,8	-0,9	-0,9	-0,5	-1,1	-0,5	-0,8	****	13	0	11	85
5203	1,1	-0,2	3	-0,3	0,5			-0,2	-0,1	-1,5	0,2	0,4		10	0	9	90
5476	-0,3	-0,5	-0,5	-0,7	-0,2	-0,4	-0,7	-0,5	-0,3	-0,7	-0,3	-0,1	-0,3	13	0	13	100
5931	0,3	-1,1	-0,9	0	0	0,3		-0,6	0,1	-0,2	0,2	0,7	-0,6	12	0	12	100
6213	****			-0,3	0,6			0,7	0,4					5	0	4	80
7277	1,3	-1,9	3,5	-0,5	0,8	-0,2	-1,5	0,1	0,1	-0,7	1,1	0	-2,1	13	0	11	85
7385	1	-0,6	3,1	-0,3	0,6	-0,4	-1,2	-0,6	0	-1,3	0,1	0,4	-0,4	13	0	12	92
7661	0,2	-1,4	-1	-0,3	0,2	-0,3	-1,4	0,2	0	-1,2	0	-0,2	-1,3	13	0	13	100
8143	0,4	-1	-0,2	-0,6	-0,1	0,8		-0,6	0,1	-0,5	0,1	0,4	-1	12	0	12	100
9283	0,2	-1,7	-1	-0,5	0,7	-0,6	-0,6	-0,8	-0,5	-1	-0,7	-1,1	-1	13	0	13	100

n = cantidad de parámetros a reportar; un resultado menor al LCM reportado, no es evaluado

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado

* Informa Resultado como '<LCM', pero VE > LCM

** Participante no utiliza un método válido

*** Participante no reporta resultado

**** LCM es mayor al resultado informado

11.2 Incertidumbre expandida de los resultados reportados por los participantes

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:

$$x_i \pm U$$

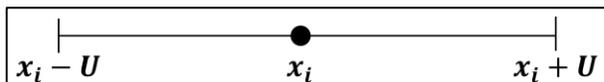
Donde,

x_i = Resultado del participante [mg/l]

U = Incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95% [mg/l]

El Gráfico 11-2 muestra estos valores expresados de la siguiente manera, para cada participante:

Ilustración 11-1. Representación del resultado y su incertidumbre expandida (U).



La siguiente tabla resume los valores de incertidumbre expandida informados por los participantes:

Tabla 11-3. Resumen incertidumbre expandida de los resultados.

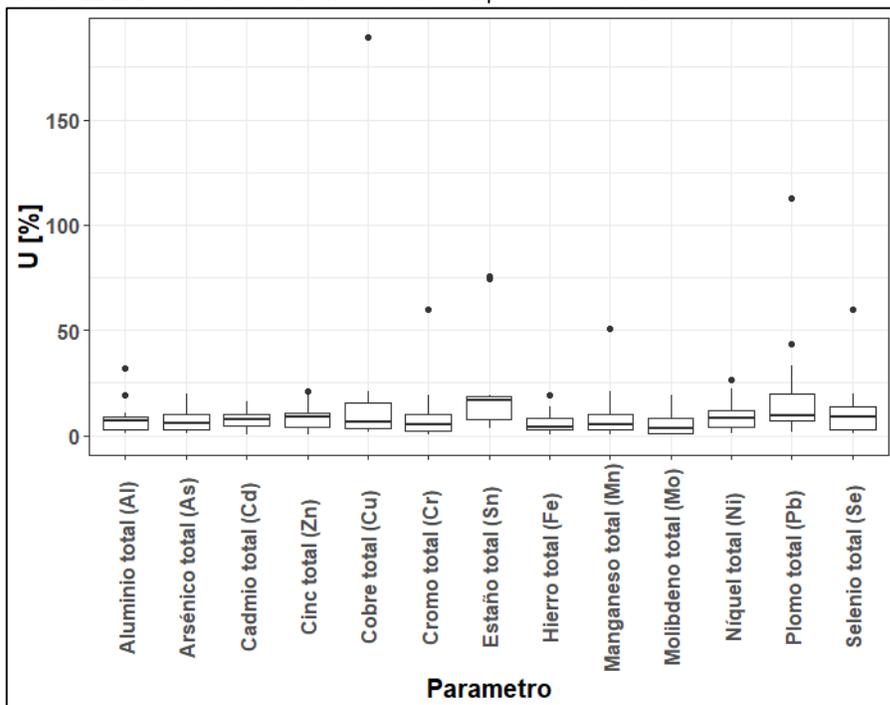
Parametro	n	U Mín	U Máx	Promedio U	s	U Mín [%]	U Máx [%]
Aluminio total (Al)	17	0,010000	0,428	0,091	0,0993	0,9	32,2
Arsénico total (As)	17	0,000100	0,040	0,003	0,0095	0,7	400,0
Cadmio total (Cd)	16	0,000012	0,458	0,032	0,1140	0,1	2.410,5
Cinc total (Zn)	19	0,010000	0,700	0,259	0,1931	0,2	21,0
Cobre total (Cu)	20	0,002000	0,223	0,022	0,0482	1,5	189,0
Cromo total (Cr)	17	0,012000	1,550	0,238	0,3634	0,4	60,1
Estaño total (Sn)	11	0,014200	0,412	0,126	0,1417	3,2	75,5
Hierro total (Fe)	20	0,010000	0,997	0,294	0,2572	0,1	19,0
Manganeso total (Mn)	20	0,000900	0,158	0,031	0,0361	0,3	50,6
Molibdeno total (Mo)	16	0,001100	0,185	0,065	0,0586	0,1	19,0
Níquel total (Ni)	18	0,002000	0,078	0,024	0,0191	0,8	26,7
Plomo total (Pb)	17	0,001000	0,071	0,015	0,0201	1,5	112,7
Selenio total (Se)	15	0,000120	0,006	0,001	0,0014	1,0	60,0

Nota 1: n corresponde al total de participantes que utilizaron alguno de los métodos requeridos en las instrucciones del EA.

Nota 2: El 'U [%]' expresa la incertidumbre expandida relativa, respecto del resultado informado por los participantes.

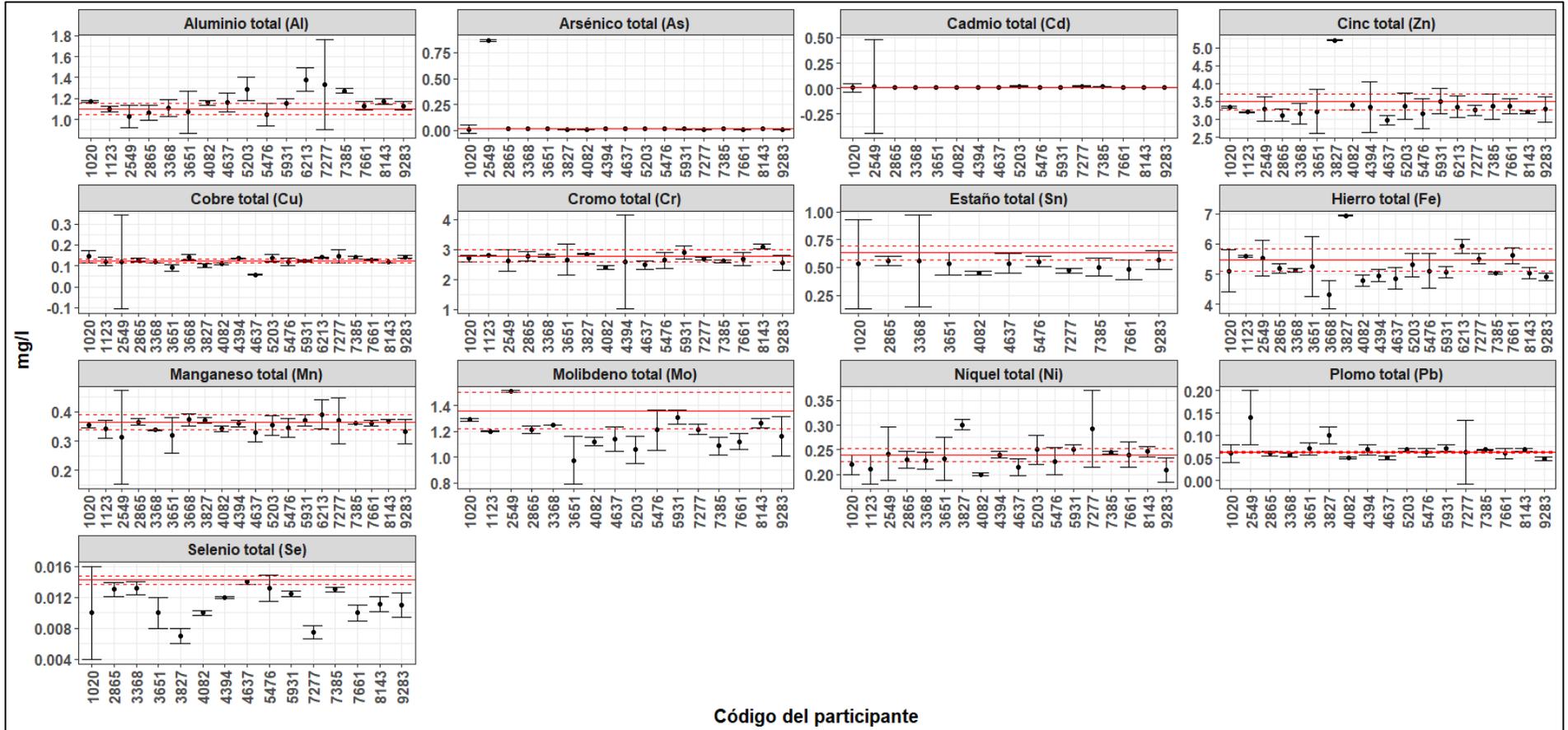
El gráfico Gráfico 11-2 presenta la distribución de las incertidumbres relativas para los resultados reportados en el presente EA. Se eliminaron 3 datos mayores a 200% de incertidumbre.

Gráfico 11-2. Distribución de las incertidumbre expandida relativa.



Las siguientes gráficas (Gráfico 11-3) 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.

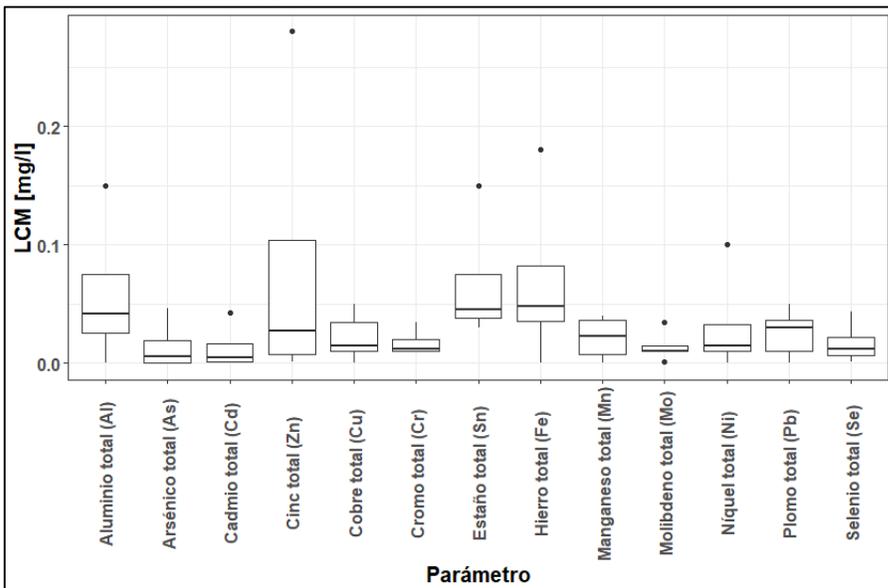
Gráfico 11-3. Resultados con sus incertidumbres expandidas.



11.3 Límites de cuantificación del método

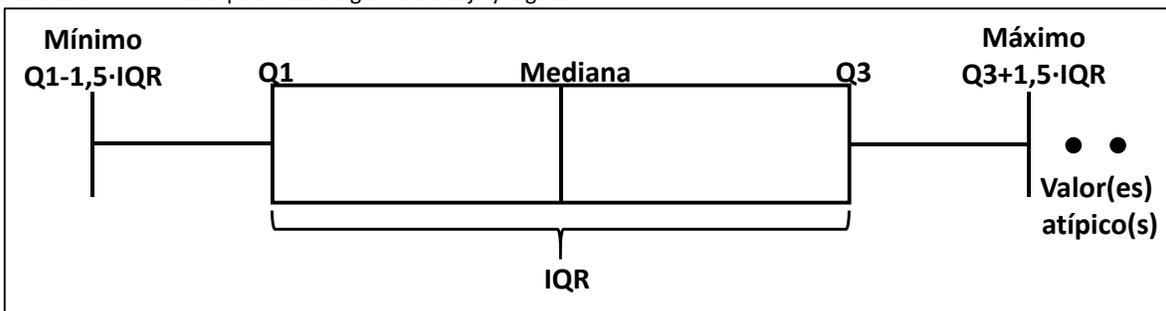
Todos los participantes informaron los límites de cuantificación del método (LCM) utilizado. Las siguientes tablas y gráficos muestran los LCM informados, por parámetros y según los métodos utilizados.

Gráfico 11-4. Distribución del LCM



La siguiente ilustración presenta la descripción del diagrama de caja y bigote utilizado:

Ilustración 11-2. Descripción del diagrama de caja y bigote.



La Tabla 11-4 presenta un resumen de los LCM informados, junto con la cantidad de reportes con LCM mayores a los resultados y con LCM mayores a los VE. En ella se observa que para cuatro (4) parámetros, se reportaron resultados menores al LCM (los resultados analíticos deben ser iguales o mayores al LCM informado) y LCM mayores al VE.

Tabla 11-4. Resumen LCM

Parametro	n	Mín	Máx	Media	s	LCM>Resultado	LCM>VE
Aluminio total (Al)	17	0.0007	1.94	0.174	0.46	1	1
Arsénico total (As)	17	0.0001	0.046	0.00472	0.011	1	1
Cadmio total (Cd)	16	1.5e-05	0.043	0.00533	0.0104	1	1
Cinc total (Zn)	19	0.0002	0.28	0.0517	0.0797	0	0
Cobre total (Cu)	20	0.0001	0.09	0.0251	0.0256	0	0
Cromo total (Cr)	17	0.0001	0.12	0.0325	0.0354	0	0
Estaño total (Sn)	11	0.0005	0.3	0.101	0.122	0	0
Hierro total (Fe)	20	0.0002	0.24	0.0622	0.0651	0	0
Manganeso total (Mn)	20	3e-05	0.17	0.0381	0.0455	0	0
Molibdeno total (Mo)	17	0.0002	0.23	0.0285	0.0536	0	0
Níquel total (Ni)	18	3e-05	0.14	0.0391	0.0399	0	0
Plomo total (Pb)	17	1.5e-05	0.05	0.0226	0.0176	0	0
Selenio total (Se)	15	0.0003	0.044	0.00609	0.0114	2	2

12 CONCLUSIONES

Evaluación de desempeño

El 90,65% de los resultados informados presentaron un desempeño satisfactorio. Un 46% de los analitos reportados, fueron analizados de manera satisfactoria por todas las ETFAs. El parámetro con el menor porcentaje de resultados satisfactorios (80%) es el Cd.

En general se observa una subestimación de los valores esperados en la mayoría de los parámetros evaluados, con un 68% de los resultados menor al VE correspondiente.

Todos los participantes fueron evaluados de manera satisfactoria en el 80% o más de los parámetros evaluados.

Límites de cuantificación del método (LCM)

Se reportaron algunos LCM mayores al VE y algunos resultados menores al LCM; por lo que se consideró una evaluación insatisfactoria para la ETFA evaluada que reportó dichos valores.

Uso de métodos requeridos.

Como el objetivo del presente EA es evaluar a todas las ETFA autorizadas en análisis de metales totales para aguas residuales, se requirió el uso de métodos autorizados por la SMA, para la participación en el EA. El criterio de priorización de métodos fue: (i) métodos normalizados; (ii) métodos propios, solo si la ETFA no cuenta con métodos normalizados autorizados. Solo un (1) caso utilizó un método no requerido según las instrucciones.

Incertidumbre

El 92% de los resultados reportados presenta una incertidumbre menor o igual al 20%. Cinco (5) ETFA informaron una incertidumbre mayor al 50% del resultado informado, con un total diecinueve (19) resultados (8%); cinco (5) resultados presentaron incertidumbres mayores al 100% y un (1) resultado presentó una incertidumbre mayor al 2.000%.

Cabe señalar que una incertidumbre que se encuentre dentro de los intervalos objetivo podrá reducir la probabilidad de tomar una decisión incorrecta de evaluación de conformidad². 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 a la entidad a cargo del diseño regulatorio.

Por otra parte, altas incertidumbres aumentarán la probabilidad de tomar una decisión incorrecta, ya sea respecto de declarar que un titular cumple o no con una norma específica,; de la misma manera, generará dudas respecto de los valores que se utilizan en el diseño regulatorio.

13 COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES

Evaluación de desempeño

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

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), deben realizar un análisis de causa de su bajo desempeño, a fin de implementar las correspondientes acciones correctivas.

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.

² Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. BIPM, 2012.

Por otra parte, las ETFA deben asegurarse de informar resultados dentro del intervalo de medida del método y no valores por debajo del LCM.

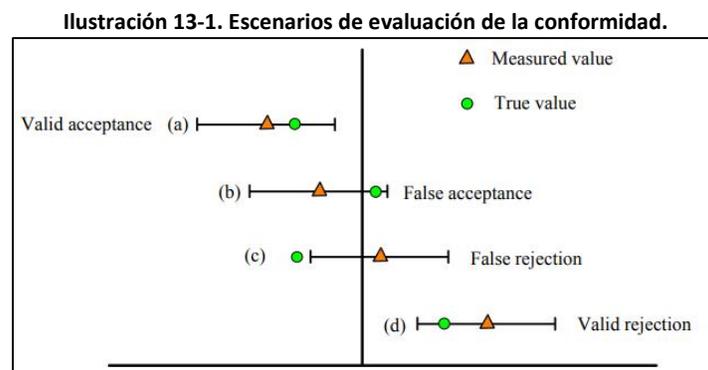
Incertidumbre de medida

Si bien la mayor parte de los participantes presentaron incertidumbres por debajo del valor de referencia del proveedor de los ítems de Ensayo, se recomienda definir incertidumbres objetivo³ 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.

Asimismo, 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.

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.

La siguiente figura (Ilustración 13-1), presenta los diferentes escenarios respecto de la evaluación de la conformidad. 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.

³ BIPM (JCGM 106:2012); EURACHEM/CITAC

14 REFERENCIAS

- ISO 13528:2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO.
- EA-PRO-013 Versión 15. Protocolo para los Ensayos de Aptitud para Aguas con presencia de Contaminantes. Laboratorio de Alta Complejidad. División de Seguimiento e Información Ambiental..
- EA-REG-010 Versión 07. Confidencialidad de Ensayos de Aptitud. Laboratorio de Alta Complejidad. División de Seguimiento e Información Ambiental..
- 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.”

15 ANEXOS

15.1 Anexo 1 – Resultados entregados por los participantes

Tabla 15-1. Aluminio total (Al)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,034	1,17	0,01	0,4
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	1,1	0,03	0
2549	SM 3111. D.	0,2	1,024	0,108	-0,4
2865	NCh2313/25.Of97.	0,05	1,064	0,074	-0,2
3368	SM 3111. D.	0,1	1,106	0,079	0
3651	NCh2313/25.Of97.	0,007	1,07	0,203	-0,2
4082	SM 3120. B.	0,15	1,16	0,0227	0,3
4637	NCh2313/25.Of97.	0,03	1,159	0,089	0,3
5203	Método propio	0,0007	1,288	0,112	1,1
5476	Método propio	0,01	1,0452	0,1045	-0,3
5931	SM 3111. D.	0,2	1,15	0,049	0,3
6213	SM 3111. D.	1,94	1,38	0,11	****
7277	SM 3111. D.	0,02	1,329	0,428	1,3
7385	NCh2313/25.Of97.	0,005	1,27	0,022	1
7661	NCh2313/25.Of97.	0,09	1,13	0,041	0,2
8143	SM 3111. D.	0,07	1,17	0,03	0,4
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0014	1,13	0,043	0,2

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado.

** Participante no utiliza un método válido.

*** Participante no reporta resultado.

**** LCM es mayor al resultado informado.

Tabla 15-2. Arsénico total (As)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,046	0,01	0,04	****
2549	NCh2313/9.Of96.	0,003	0,866	0,006	270,7
2865	NCh2313/9.Of96.	0,001	0,013	0,00071	-0,4
3368	NCh2313/9.Of96.	0,0005	0,0122	0,0011	-0,7
3651	NCh2313/25.Of97.	0,005	0,0128	0,002	-0,5
3827	NCh2313/9.Of96.	0,001	0,01	0,001	-1,4
4082	SM 3114. B.	0,01	0,01	0,0004	-1,4
4394	NCh2313/9.Of96.	0,001	0,012	0,00012	-0,7
4637	NCh2313/9.Of96.	0,003	0,013	0,0004	-0,4
5203	Método propio	0,0003	0,0138	0,0001	-0,2
5476	Método propio	0,0003	0,0126	0,0013	-0,5
5931	NCh2313/9.Of96.	0,0001	0,0109	0,00064	-1,1
7277	NCh2313/9.Of96.	0,001	0,0082	0,0005	-1,9
7385	NCh2313/9.Of96.	0,0005	0,0124	0,0013	-0,6
7661	NCh2313/9.Of96.	0,001	0,01	0,002	-1,4
8143	NCh2313/9.Of96.	0,0005	0,0112	0,0003	-1
9283	NCh2313/25.Of97.	0,006	0,009	0,0009	-1,7

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado.

** Participante no utiliza un método válido.

*** Participante no reporta resultado.

**** LCM es mayor al resultado informado.

Tabla 15-3. Cadmio total (Cd)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,043	0,01	0,04	****
2549	NCh2313/10.Of96.	0,002	0,019	0,458	1,5
2865	NCh2313/25.Of97.	0,002	0,013	0,00088	-0,4
3368	NCh2313/10.Of96.	0,002	0,01266	0,0003	-0,5
3651	NCh2313/25.Of97.	0,002	0,0125	0,002	-0,5
4082	SM 3120. B.	0,008	0,01	0,0004	-1,3
4394	NCh2313/10.Of96.	0,002	0,012	0,000012	-0,7
4637	NCh2313/25.Of97.	0,003	0,01	0,001	-1,3
5203	Método propio	0,000015	0,0235	0,0022	3
5476	Método propio	0,00002	0,0127	0,0011	-0,5
5931	NCh2313/10.Of96.	0,008	0,0115	0,00081	-0,9
7277	NCh2313/10.Of96.	0,001	0,025	0,004	3,5
7385	NCh2313/25.Of97.	0,0005	0,0239	0,0011	3,1
7661	NCh2313/10.Of96.	0,0014	0,011	0,001	-1
8143	NCh2313/10.Of96.	0,008	0,0135	0,0007	-0,2
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0024	0,011	0,0015	-1

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado.

** Participante no utiliza un método válido.

*** Participante no reporta resultado.

**** LCM es mayor al resultado informado.

Tabla 15-4. Cinc total (Zn)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,045	3,34	0,02	-0,3
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	3,2	0,02	-0,6
2549	NCh2313/10.Of96.	0,1	3,289	0,337	-0,4
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	3,119	0,174	-0,8
3368	NCh2313/10.Of96.	0,005	3,1595	0,298	-0,7
3651	NCh2313/25.Of97.	0,008	3,223	0,612	-0,6
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	5,2	0,01	3,7
4082	SM 3120. B.	0,28	3,39	0,121	-0,2
4394	NCh2313/10.Of96.	0,25	3,339	0,7	-0,3
4637	NCh2313/25.Of97.	0,006	2,97	0,124	-1,1
5203	Método propio	0,0009	3,36	0,365	-0,3
5476	Método propio	0,0007	3,1594	0,4107	-0,7
5931	NCh2313/10.Of96.	0,005	3,51	0,35	0
6213	NCh2313/10.Of96.	0,04	3,35	0,3	-0,3
7277	NCh2313/10.Of96.	0,06	3,255	0,151	-0,5
7385	NCh2313/25.Of97.	0,0002	3,36	0,3464	-0,3
7661	SM 3111. B.	0,04	3,36	0,212	-0,3
8143	NCh2313/10.Of96.	0,04	3,2	0,034	-0,6
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0082	3,281	0,3445	-0,5

Tabla 15-5. Cobre total (Cu)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,035	0,145	0,03	0,8
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	0,12	0,02	-0,1
2549	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,118	0,223	-0,2
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,128	0,0093	0,1
3368	NCh2313/10.Of96.	0,005	0,1185	0,004	-0,2
3651	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,09	0,017	-1,3
3668	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,14	0,014	0,6
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	0,1	0,01	-0,9
4082	SM 3120. B.	0,05	0,11	0,0032	-0,5
4394	NCh2313/10.Of96.	0,09	0,135	0,0027	0,4
4637	NCh2313/25.Of97.	0,015	0,058	0,003	-2,4
5203	Método propio	0,0001	0,138	0,019	0,5
5476	Método propio	0,0005	0,1189	0,0178	-0,2
5931	NCh2313/10.Of96.	0,011	0,125	0,0043	0
6213	NCh2313/10.Of96.	0,02	0,14	0,003	0,6
7277	NCh2313/10.Of96.	0,01	0,146	0,031	0,8
7385	NCh2313/25.Of97.	0,0005	0,1412	0,0065	0,6
7661	NCh2313/10.Of96.	0,08	0,13	0,002	0,2
8143	NCh2313/10.Of96.	0,02	0,12	0,004	-0,1
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0019	0,143	0,0079	0,7

Tabla 15-6. Cromo total (Cr)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,035	2,697	0,1	-0,2
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	2,8	0,02	0,1
2549	NCh2313/10.Of96.	0,05	2,632	0,353	-0,4
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	2,774	0,141	0
3368	SM 3111. B.	0,02	2,7928	0,058	0
3651	NCh2313/25.Of97.	0,009	2,664	0,506	-0,3
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	2,85	0,012	0,2
4082	SM 3120. B.	0,01	2,4	0,048	-1
4394	NCh2313/10.Of96.	0,12	2,58	1,55	-0,5
4637	NCh2313/25.Of97.	0,015	2,482	0,141	-0,8
5476	Método propio	0,0001	2,6429	0,2643	-0,4
5931	NCh2313/10.Of96.	0,007	2,9	0,2175	0,3
7277	NCh2313/10.Of96.	0,02	2,687	0,041	-0,2
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	2,61	0,048	-0,4
7661	NCh2313/10.Of96.	0,07	2,68	0,214	-0,3
8143	NCh2313/10.Of96.	0,1	3,09	0,08	0,8
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0019	2,545	0,2519	-0,6

Tabla 15-7. Estaño total (Sn)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
4082	NCh2313/25.Of97.	0,03	0,45	0,0142	-1,7
7277	SM 3111. B.	0,23	0,474	0,021	-1,5
7661	SM 3111. B.	0,3	0,48	0,089	-1,4
7385	NCh2313/25.Of97.	0,002	0,504	0,083	-1,2
1020	NCh2313/25.Of97.	0,041	0,53	0,4	-0,9
3651	NCh2313/25.Of97.	0,003	0,532	0,101	-0,9
4637	NCh2313/25.Of97.	0,15	0,534	0,088	-0,9
2865	NCh2313/25.Of97.	0,05	0,557	0,043	-0,7
3368	SM 3111. B.	0,3	0,5548	0,412	-0,7
5476	Método propio	0,0005	0,553	0,0442	-0,7
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0037	0,568	0,0864	-0,6

Tabla 15-8. Hierro total (Fe)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,047	5,11	0,7	-0,5
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	5,6	0,03	0,2
2549	NCh2313/10.Of96.	0,1	5,53	0,601	0,1
2865	NCh2313/25.Of97.	0,05	5,205	0,154	-0,4
3368	NCh2313/10.Of96.	0,03	5,135	0,058	-0,5
3651	NCh2313/25.Of97.	0,008	5,247	0,997	-0,3
3668	NCh2313/10.Of96.	0,05	4,331	0,47	-1,7
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	6,93	0,01	2,2
4082	SM 3120. B.	0,18	4,8	0,1862	-1
4394	NCh2313/10.Of96.	0,166	4,95	0,198	-0,8
4637	NCh2313/25.Of97.	0,06	4,864	0,349	-0,9
5203	Método propio	0,0002	5,309	0,383	-0,2
5476	Método propio	0,006	5,1125	0,5624	-0,5
5931	NCh2313/10.Of96.	0,02	5,07	0,1739	-0,6
6213	NCh2313/10.Of96.	0,07	5,92	0,24	0,7
7277	NCh2313/10.Of96.	0,04	5,504	0,169	0,1
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	5,04	0,035	-0,6
7661	NCh2313/10.Of96.	0,09	5,61	0,258	0,2
8143	NCh2313/10.Of96.	0,24	5,04	0,18	-0,6
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0033	4,915	0,1229	-0,8

Tabla 15-9. Manganeso total (Mn)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,035	0,353	0,01	-0,1
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	0,34	0,03	-0,3
2549	NCh2313/10.Of96.	0,1	0,312	0,158	-0,8
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,365	0,012	0
3368	NCh2313/10.Of96.	0,005	0,3367	0,0009	-0,4
3651	NCh2313/25.Of97.	0,008	0,32	0,061	-0,6
3668	NCh2313/10.Of96.	0,02	0,372	0,021	0,1
3827	NCh2313/10.Of96.	0,067	0,37	0,01	0,1
4082	SM 3120. B.	0,04	0,34	0,0094	-0,3
4394	NCh2313/10.Of96.	0,17	0,36	0,0108	0
4637	NCh2313/25.Of97.	0,003	0,33	0,032	-0,5
5203	Método propio	0,00003	0,353	0,034	-0,1
5476	Método propio	0,0001	0,3449	0,031	-0,3
5931	NCh2313/10.Of96.	0,02	0,369	0,019	0,1
6213	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,39	0,05	0,4
7277	NCh2313/10.Of96.	0,04	0,369	0,077	0,1
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	0,361	0,003	0
7661	NCh2313/10.Of96.	0,12	0,36	0,01	0
8143	NCh2313/10.Of96.	0,04	0,368	0,006	0,1
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0019	0,332	0,0402	-0,5

Tabla 15-10. Molibdeno total (Mo)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,035	1,29	0,01	-0,3
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	1,2	0,005	-0,8
2549	NCh2313/13.Of9	0,03	1,508	0,006	0,7
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	1,211	0,031	-0,7
3368	NCh2313/13.Of98.	0,01	1,2495	0,0011	-0,5
3651	NCh2313/25.Of97.	0,009	0,975	0,185	-1,9
4082	SM 3120. B.	0,01	1,12	0,034	-1,2
4394		0,02	0,945	0,0095	**
4637	NCh2313/25.Of97.	0,015	1,138	0,097	-1,1
5203	Método propio	0,001	1,056	0,106	-1,5
5476	Método propio	0,0002	1,2099	0,1573	-0,7
5931	NCh2313/13.Of98.	0,23	1,31	0,052	-0,2
7277	NCh2313/13.Of98.	0,01	1,213	0,04	-0,7
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	1,085	0,068	-1,3
7661	NCh2313/13.Of98.	0,024	1,12	0,061	-1,2
8143	NCh2313/13.Of98.	0,02	1,26	0,036	-0,5
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0085	1,16	0,1542	-1

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado.

** Participante no utiliza un método válido.

*** Participante no reporta resultado.

**** LCM es mayor al resultado informado.

Tabla 15-11. Níquel total (Ni)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,033	0,22	0,02	-0,4
1123	NCh2313/25.Of97.	0,05	0,21	0,03	-0,6
2549	NCh2313/10.Of96.	0,05	0,242	0,054	0,1
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,23	0,017	-0,2
3368	NCh2313/10.Of96.	0,05	0,2283	0,017	-0,2
3651	NCh2313/25.Of97.	0,009	0,231	0,044	-0,2
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	0,301	0,01	1,3
4082	3120. B.	0,1	0,2	0,0036	-0,8
4394	NCh2313/10.Of96.	0,14	0,24	0,0072	0
4637	NCh2313/25.Of97.	0,015	0,214	0,017	-0,5
5203	Método propio	0,00003	0,25	0,03	0,2
5476	Método propio	0,0001	0,2263	0,0272	-0,3
5931	NCh2313/10.Of96.	0,06	0,25	0,0108	0,2
7277	NCh2313/10.Of96.	0,02	0,292	0,078	1,1
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	0,244	0,002	0,1
7661	NCh2313/25.Of97.	0,03	0,24	0,026	0
8143	NCh2313/10.Of96.	0,1	0,246	0,01	0,1
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0019	0,208	0,0247	-0,7

Tabla 15-12. Plomo total (Pb)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,036	0,06	0,02	-0,2
2549	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,139	0,06	5,5
2865	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,06	0,0051	-0,2
3368	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,05703	0,004	-0,4
3651	NCh2313/25.Of97.	0,05	0,07	0,014	0,5
3827	NCh2313/10.Of96.	0,033	0,1	0,018	2,7
4082	SM 3120. B.	0,05	0,05	0,0015	-0,9
4394	NCh2313/10.Of96.	0,001	0,068	0,012	0,4
4637	NCh2313/25.Of97.	0,03	0,051	0,004	-0,8
5203	Método propio	0,000015	0,068	0,004	0,4
5476	Método propio	0,0004	0,0619	0,0092	-0,1
5931	NCh2313/10.Of96.	0,04	0,072	0,0068	0,7
7277	NCh2313/10.Of96.	0,01	0,063	0,071	0
7385	NCh2313/25.Of97.	0,001	0,068	0,001	0,4
7661	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,06	0,012	-0,2
8143	NCh2313/10.Of96.	0,03	0,0686	0,003	0,4
9283	NCh2313/25.Of97.	0,0035	0,048	0,0033	-1,1

Tabla 15-13. Selenio total (Se)

Participante	Método	LCM	Resultado	U	Zscore
1020	NCh2313/25.Of97.	0,044	0,01	0,006	****
2865	NCh2313/30.Of99.	0,001	0,013	0,00086	-0,4
3368	NCh2313/30.Of99.	0,0005	0,01318	0,0008	-0,3
3651	NCh2313/25.Of97.	0,01	0,01	0,002	-1,3
3827	NCh2313/30.Of99.	0,001	0,007	0,001	-2,3
4082	SM 3114. B.	0,009	0,01	0,0003	-1,3
4394	NCh2313/30.Of99.	0,001	0,012	0,00012	-0,7
4637	NCh2313/30.Of99.	0,015	0,014	0,0003	****
5476	Método propio	0,0003	0,0132	0,0017	-0,3
5931	NCh2313/30.Of99.	0,0003	0,0124	0,00038	-0,6
7277	NCh2313/30.Of99.	0,002	0,0075	0,0008	-2,1
7385	NCh2313/30.Of99.	0,0005	0,013	0,0003	-0,4
7661	NCh2313/30.Of99.	0,004	0,01	0,001	-1,3
8143	NCh2313/30.Of99.	0,0007	0,0111	0,001	-1
9283	NCh2313/25.Of97.	0,002	0,011	0,0016	-1

(1) Participante informa que resultado es menor a LCM reportado.

** Participante no utiliza un método válido.

*** Participante no reporta resultado.

**** LCM es mayor al resultado informado.

15.2 Anexo 2 – Evaluación de desempeño según método de análisis utilizado

