

***ANEXO (5)***

**PERFIL DE SISTEMAS DE CONTROL DE  
PRECISIÓN (QA/QC) PARA DATOS DE  
MONITOREO AMBIENTAL EN JAPÓN**

**CTI Engineering International Co., Ltd.  
KUNIO ISHIKAWA**

# CONTENIDO DE LA PRESENTACIÓN

## (1)

- 1. INTRODUCCIÓN
- 2. REQUISITOS GENERALES PARA SISTEMAS DE CONTROL DE PRECISIÓN
  - 2.1 Gestión de Control de Exactitud
  - 2.2 Gestión de Control de Precisión
  - 2.3 Gestión de Control de Límites de Detección
  - 2.4 Prueba de Competencia
  - 2.5 Gestión de Control de Errores
- 3. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL EQUIPO ANALÍTICO, FUNCIONAMIENTO Y MANTENIMIENTO
  - 3.1 Acondicionamiento de los Instrumentos Analíticos
  - 3.2 Limite de detección Instrumental (LDI)
  - 3.3 Funcionamiento y Mantenimiento de los Instrumentos Analíticos

# CONTENIDO DE LA PRESENTACIÓN

## (2)

- **4. GESTIÓN DE LA FIABILIDAD DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS**
- 4.1 Material estándar (Soluciones)
- 4.2 Materiales estándar Internos, Material Sustituto
- 4.3 Preparación de la Curva de Calibración y Confirmación de la Linealidad
- 4.4 Test de Blancos Funcional
- 4.5 Limite de Detección del Método (LDM)
- 4.6 Límite de Cualificación del Método (LCM)
- 4.7 Prueba del Rango de Adición y Recuperación
- 4.8 Estabilidad del Instrumento
- 4.9 Análisis Doble
- 4.10 Test de Blancos de Trayectoria (de todo el Proceso Analítico)
- **5. GESTIÓN Y EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS**
- 5.1 Gestión de Valores Faltantes/Anormales
- 5.2 Registro de la Operación
- **6. INFORMES SOBRE EL CONTROL DE LA PRECISIÓN**

# REQUISITOS GENERALES PARA EL CONTROL DE PRECISIÓN

- (1) ¿Los puntos de monitoreo son los adecuados?
- (2) ¿El método de análisis es el conveniente?
- (3) ¿La precisión que se pretende es la correcta?
- (4) ¿Se ha mantenido bien el método de control de precisión?
- (5) ¿Los métodos de muestreo y su cantidad son los apropiados?

# SECUENCIA DE LA OPERACIÓN DEL TRABAJO PARA CONTROL DE PRECISIÓN

- (1) Conocer el tipo y magnitud de error en el análisis
- (2) Evaluar si el error es admisible o no
- (3) Buscar la causa en caso de que sea inadmisibile
- (4) Realizar mejoras eliminando la causa del procedimiento analítico
- (5) Investigar sobre las medidas de recuperación introduciendo tecnología más precisa
- (6) Preparar rutinariamente los documentos que contienen los procedimientos para mantener la confiabilidad

# Cómo debe ser el control de exactitud

- En monitoreos de gran alcance, la posibilidad de fluctuación de la exactitud y precisión es más alta debido al cambio de varios factores como la renovación de los instrumentos analíticos y el reemplazo del personal de laboratorio.
- Mantener adecuadamente el control de precisión es un tema esencial para determinar la confiabilidad del monitoreo, dado que la evaluación científica de los resultados del monitoreo es realizada a través de los datos analíticos que contienen el error.

# ¿Pueden las personas evitar errores?

- Los análisis de calidad son realizados por humanos, quienes incurren siempre en errores. Las personas están implicadas siempre en el riesgo de cometer errores.
- Existen dos (2) perspectivas diferentes con respecto a si el ser humano nace intrínsecamente bueno o malo.
- Los humanos poseen cinco (5) sentidos, y utilizan especialmente el sentido de la vista durante los procedimientos analíticos.
- Varios números escritos a mano en las notas archivadas pueden ser confundidos.
- El personal de laboratorio debe lidiar con instrumentos difíciles de operar.

# Cómo minimizar la incidencia de errores

- Conocer la escala de los resultados analíticos. (Monitorear según los Máx. y Mín. y las concentraciones de contaminantes en recursos naturales como aguas de río normales, suelo normal, etc.).
- Mantener siempre cierta desconfianza ante los resultados de los análisis.
- Prestar atención ante resultados diferentes. (Color de las muestras y reacciones químicas).
- Instalar correctamente el instrumental analítico.
- Verificar la inclinación de la curva de calibración para cada parámetro.
- Confirmar la existencia de errores de transcripción en las notas de campo.
- Verificar la condición de cada instrumento analítico.

# Valores Promedio y Desviación Estándar

Precision measures the variation among measurements and may be expressed in different terms.

Standard Deviation(s):

$$s = \sqrt{E(x - \bar{X})^2 / n - 1}$$

E = sum

x = measurements

$\bar{x}$  = mean

n = number of measurements

Relative Standard Deviation (RSD):

- Calculate the mean ( $\bar{x}$ ).
- Calculate the standard deviation (s).
- Calculate the coefficient of variant (CV).  
CV = standard deviation(s)/mean ( $\bar{x}$ ).
- Calculate the Relative Standard Deviation (RSD).

$$RSD = CV \times 100$$

Relative Percent Difference (RPD): RPD is the difference between the duplicate values divided by the average of the duplicate values and multiplied by 100.

$$RPD = [(A - B)/(A + B/2)] \times 100$$

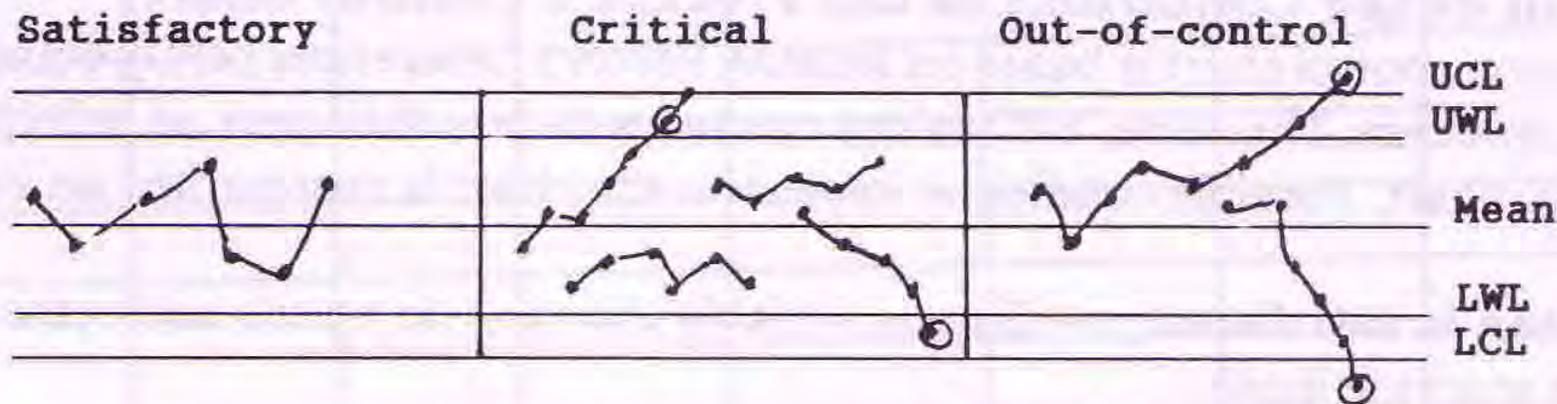
or shortly

$$RPD = [(A - B)/(A + B)] \times 200$$

# Muestras para la Gestión del Control de Precisión

- En materia de análisis ambientales, a menudo la precisión se gestiona a través de valores del coeficiente de variación (CV%) que se obtienen mediante diversos análisis de muestras.
- Sin embargo, los resultados se utilizan solamente para el índice de precisión en cuanto a los valores diarios de análisis, por lo tanto, la precisión de la fluctuación continua de los resultados de los análisis y el valor medio necesario para el monitoreo a largo plazo no están asegurados. Asimismo, aún en los casos en que se gestionan los valores medios y las desviaciones estándar obtenidas por análisis de la solución estándar, es imposible evaluar el error que proviene de la diferencia en la constitución de la matriz entre la solución estándar y las muestras.
- Por consiguiente, es idealmente conveniente analizar simultáneamente la muestra usada para el control de precisión con propiedades equivalentes a las muestras reales. Antes de comenzar con el monitoreo, es recomendable guardar y almacenar las muestras homogeneizadas obtenidas en el sitio de monitoreo como la muestra para el control de precisión.

# Tabla de Control X-R



- Satisfactory** - Data is variable showing no trends and remaining within the warning limits
- Critical** - Any point outside the Upper and Lower Warning Limits (UWL and LWL)  
 Seven (7) successive points in the same direction causing either an upward or downward trends  
 Ten (10) successive points on the same side of the average value of the chart
- Out-of-Control** - Any points outside the Upper and Lower Control Limits (UCL, LCL)

# Límites de Control para la Precisión

- Recabar datos precisos (% de recuperación) para una medición en particular.
- Calcular la media ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar ( $s$ ) para esos valores recuperados y determinar los límites de advertencia y de control.
- Al agregar dos (2) desviaciones estándar de la media se obtiene el límite superior de advertencia y al sustraer dos (2) desviaciones estándar de la media se obtiene el límite inferior de advertencia.
- Al agregar tres (3) desviaciones estándar de la media y sustraer tres (3) desviaciones estándar de la media se obtienen los límites superiores e inferiores, respectivamente.

Límite Superior de Advertencia, LSA :  $\bar{x} + 2s$

Límite Inferior de Advertencia, LIA :  $\bar{x} - 2s$

Límite Superior de Control, USC :  $\bar{x} + 3s$

Límite Inferior de Control, LIC :  $\bar{x} - 3s$

# Clasificación de Errores

- 1. Error Constante
  - (a) Error Sistemático: Error causado por defectos del instrumento y del método analítico.
  - (b) Error Humano: Error causado por exceso/falta de estimación en la demarcación del área/escala debido a la práctica habitual del personal de laboratorio.
  - Si puede encontrarse la causa, el error constante puede ser algunas veces compensado dado que posee una relación y magnitud constantes en el análisis. Sin embargo, cuando los valores analizados son afectados por interferencia cromática de sustancias concomitantes, es difícil de compensar usando una ecuación simple.
- 2. Error Grave
  - Error grave se define como el error causado por falta de atención, como errores en la unidad, *lapsus calami*, etc, y es posible que se encuentre por consecución del procedimiento analítico y resultados de cálculo.
- 3. Error Accidental
  - Aparte de errores graves y constantes, los errores puede ocurrir accidentalmente. El error accidental se define como errores causados por diversos factores desconocidos y es muy difícil de evitar, inclusive si el instrumental es sumamente sensible y los analistas prestan atención al procedimiento de análisis. Tales errores pueden utilizarse para el análisis estadístico.

# Prueba de Adición y Recuperación

- La prueba de adición y recuperación se define como el método utilizado por el cual una cantidad dada se agrega a la muestra analítica para confirmar si ha sido analizada en forma precisa o no. Por ejemplo, cuando se agrega 10 ng/g de HCB a la muestra de sedimento, en la cual la concentración de HCB (valor de análisis) es 10 ng/g y como valor de análisis se obtiene 19 ng/g, la tasa de recuperación de la muestra de sedimento se estima en 90%.
- Para obtener el rango de recuperación correcto, es fundamental que las sustancias objetivo puedan obtenerse como reactivos auténticos, y la adición se realiza bajo las condiciones reales de las sustancias objetivo.
- En base a la prueba de recuperación adicional, es posible confirmar el error (error multiplicador) existente en proporción constante. Si la linealidad de la curva de calibración es confirmada con anterioridad, la prueba de adición y recuperación puede compensar tal error multiplicador.

# Test de Blancos Funcional

- Cuando las sustancias objetivo contaminan los instrumentos, el material de vidrio y los solventes, ocurren errores positivos. Si el procedimiento analítico ha sido realizado de forma correcta, el valor analizado tiene un error positivo constante en muchos casos. Esto puede ser compensado por el test de blancos funcional.

# MRE COMERCIALMENTE DISPONIBLE EN JAPÓN

No.	MRE	Contenido	Parámetros	Proveedor
11	Polvo de carne de pescado seco	20g	TBT, TPT	Instituto Ambiental Nacional de Japón
12	Sedimentos marinos	30g	TBT, TPT	Ditto
1939a	Bifenilos policlorados en Sedimentos de Río A	50g	PCB	Oficina de Tecnología Estándar de EU
1941a	Orgánicos en Sedimentos marinos	50g	PCB, HAP, Oránicos- Cloro Plaguicidas	Ditto
1944	Sedimentos de la Vía navegable New York-New Jersey	50g	PCB, HAP	Ditto
1974a	Orgánicos en tejido de mejillón (congelado)	3 piezas	PCB, HAP, Oránicos- Cloro Plaguicidas	Ditto
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60g	DBD, DBF, co- PCB	Sociedad Japonesa para la Química Analítica
JSAC 0421, JSAC 0.422	cenizas volátiles	50g	DBD, DBF, co- PCB	Ditto
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60g	Simazina, Dildline	Ditto
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento de río	60g	DBD, DBF, co- PCB	Ditto
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento marino	60g	DBD, DBF, co- PCB	Ditto

# Idea General de la Prueba de Competencia

- Un esquema de la prueba de competencia (PC) comprende la distribución regular de materiales de prueba a los laboratorios participantes para la prueba independiente. Los resultados se devuelven al organizador de la prueba quien analiza los resultados y los reporta a todos los participantes.
- Es sabido que los resultados de la prueba de competencia conducidos por los laboratorios participantes y obtenidos bajo el mismo método analítico varían ampliamente, considerando que sus valores poseen una distribución normal con una línea central de valores promedio.
- Debido a estos resultados, el valor promedio de la prueba de competencia no puede ser certificado como menos erróneo; por lo tanto, si los resultados de un determinado laboratorio concuerdan con el valor promedio, es difícil determinar si los datos de ese laboratorio son acertados. Por el contrario, si los datos del laboratorio son siempre equivalentes a la posición constante de la distribución normal, la precisión puede ser considerada auténtica.
- Además, si la posición de distribución de los datos de ese laboratorio fluctúa frecuentemente, puede suponerse que hay algunos problemas con la precisión del análisis. En caso de análisis separados entre varios laboratorios, es posible gestionar la precisión de estos laboratorios por la prueba de competencia.

# Muestras y Parámetros de la Prueba de Competencia Japonesa realizada en Años Recientes

Año	Muestras	Parámetros	Observaciones
1998	Muestras de Agua Ajustadas - 1	Flúor, Boro, Nitrato/Nitrito, Plomo y selenio	
	Muestras de Agua Ajustadas - 2	Pesticidas	
	Polvo y sedimento	Dioxina	
1999	Muestras de aguas residuales ajustadas	Compuestos de nitrógeno (Nitrato, nitrito, amoníaco y T-N)	
	Muestras de agua ajustadas	Uranio, Perturbadores endócrinos y plaguicidas	Muestra No.1, 2, 3
	Muestras de suelo	Dioxina and Coplemer PCB	
2000	Muestras de Agua Ajustadas - 1	Antimonio, níquel, mercurio y cadmio	
	Muestras de Agua Ajustadas - 2	Dímero de estileno, trímero de estileno y estradiol	
	Muestras de Agua Ajustadas - 3	Dioxina y Coplemer PCB	
	Muestras de sedimento	Dioxina y Coplemer PCB	Muestra tomada en el lago
2001	Muestras de agua ajustadas	COD, T-N y T-P	
	Perturbadores endócrinos	Ácido ftálico-di-n-butil y nonilfenol	
	Compuestos de dioxina	Dioxina y Coplemer PCB	
2002	Muestras de suelo ajustadas	COD, T-N y T-P	
	Perturbadores endócrinos	Ácido ftálico-di-n-butil y nonilfenol	
	Muestras de aire ajustadas	Benceno, tricloro-etileno, tetracloro-etileno, diclorometano	
	Muestras de polvo	Dioxina y Coplemer PCB	

# Perfil de la Prueba de Competencia Japonesa realizada por el Ministerio de Medio Ambiente

Artículo	Correspondencia
Organismo ejecutor	Ministerio de Medio Ambiente
Objetivo de la prueba de competencia	1. Confirmar la variación entre los laboratorios ambientales en todo el país.
	2. Mejorar la tecnología analítica entre el personal de laboratorio con el reconocimiento de las propias técnicas analíticas.
	3. Mejorar la tecnología y precisión analítica luego de examinar los méritos y deméritos de cada método analítico, y asegurar la credibilidad de los datos de monitoreo ambiental.
Laboratorios de entrada	1998: 492 Laboratorios en total (Públicos: 79, Privados: 413), Tasa de recolección: 94.3%
	1999: 514 Laboratorios en total (Públicos: 90, Privados: 424), Tasa de recolección: 92.3%
	2000: 476 Laboratorios en total (Públicos: 78, Privados: 390), Tasa de recolección: 93.23%
	2001: 522 Laboratorios en total (Públicos: 99, Privados: 423), Tasa de recolección: 95.8%
	2002: 477 Laboratorios en total (Públicos: 94, Privados: 383), Tasa de recolección: 96.2%
Revisión de los documentos presentados	Algunos laboratorios de entrada no adjuntaron la curva de calibración y cromatograma.
Entrevista	Para confirmar las razones de haber obtenido resultados de análisis insatisfactorios, se realiza una entrevista con cada laboratorio.
Encuesta de visita al sitio	Para confirmar más razones por las cuales se obtuvieron resultados analíticos insatisfactorios, se realiza una encuesta de visita al sitio en el laboratorio que presenta los resultados analíticos insatisfactorios, con respecto al cual no se ha identificado la razón mediante la entrevista.
Acuerdo estadístico	Se han realizados varios acuerdos estadísticos con respecto a los resultados analíticos

# Gestión de Control de Errores

- A menudo ocurren errores causados por incertidumbres de papeleo que consisten principalmente en la mezcla de muestras y errores en el registro y los cálculos. Entre ellos, la falta de atención se atribuye principalmente a errores, pero no tiene sentido magnificar la falta de atención.
- La medida más importante es establecer un sistema que sea efectivo para la prevención automática de errores con el menor trabajo posible. Para minimizar los errores de transcripción, es necesario planear el evitar la transcripción.
- Asimismo, para evitar errores de cálculo, es indispensable reflexionar o explicar el proceso de cálculo y ecuaciones para hacerlo comprensible.
- También deben prepararse formatos de informes analíticos con las contramedidas para evitar la generación de equivocaciones.

# Acondicionamiento del Instrumental Analítico

- El equipo analítico utilizado debería ser acondicionado para permitir el análisis de muestras con la sensibilidad requerida por cada método analítico. Al mismo tiempo, es necesario confirmar situaciones en donde exista o no interferencia cromática y efectos de matriz que puedan causar errores analíticos, y confirmar si es posible o no ajustarlos o evitarlos.
- También debería confirmarse la confiabilidad, así como la sensibilidad, la selectividad, la linealidad y la estabilidad del instrumental.

# Verificación del desempeño del espectrofotómetro VIS/UV

- Lo espectrofotómetros deberían retener su precisión de longitud de onda durante la vida del instrumento bajo condiciones operativas normales. Para confirmar el desempeño del espectrofotómetro, la precisión de la longitud de onda debe verificarse periódicamente de la siguiente manera (por uno de los métodos):

## (1) Chequeo de calibración de la longitud de onda

Pueden producirse buenos resultados al medir la capacidad de absorción de una solución de cloruro de cobalto (22 a 23g de  $\text{CoCl}_2$ , disolver y diluir a 1 L con 1% de solución de HCL) en longitudes de onda de 500, 505, 510, 515 y 520 nm. El chequeo de calibración de la longitud de onda es satisfactorio cuando la máxima capacidad de absorción ocurre entre 505 y 515 nm.

## (2) Chequeo de Linealidad

El chequeo de linealidad de cada instrumento se realiza por la medición de la capacidad de absorción a 510 nm de la solución y la solución del cloruro de cobalto. La capacidad de absorción de la solución diluida 1:1 debería ser la mitad del valor de la solución en el funcionamiento correcto.

# Verificación del rendimiento del CG

- El CG es un instrumento de objetivos múltiples; no obstante, se necesitan detectores y una columna específica para analizar ciertos compuestos.
- La respuesta del detector a los diferentes parámetros y estándares analíticos puede variar debido a la condición de la columna analítica, el detector o el cromatógrafo.
- Por lo tanto, para asegurar el rendimiento del CG, deben registrarse las áreas integradas y los factores de respuesta en hojas de verificación de desempeño para los estándares de muestras específicas. Si estos resultados varían en más de  $\pm 20\%$ , es necesario realizar acciones correctivas.

# Verificación del rendimiento del Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA)

- El chequeo del rendimiento del EAA debe verificarse cada vez que se analiza un metal diferente como parte del procedimiento analítico.
- El chequeo del rendimiento es un indicador del deterioro ya sea de las lámparas o del espectrofotómetro y revela la condición óptica del instrumento.
- Se mide por un “estándar de chequeo de sensibilidad”, con el cual el método da una concentración para cada metal.
- La capacidad de absorción de este estándar debe ser 0.200.
- Si difiere en más de  $\pm 10\%$ , el instrumento no está funcionando correctamente y debe ser corregido.

# Verificación del desempeño y calibración de la balanza

- Las balanzas son instrumentos muy delicados. La utilización adecuada y el cuidado de las balanzas resulta un imperativo. Deben seguirse las siguientes reglas integrales para proteger y mantener este importante equipo del laboratorio en excelentes condiciones.
- Las balanzas deben estar ubicadas sobre una mesa pesada, antichoque, en una área adecuada de trabajo y con un cajón para los accesorios de la balanza. Deben ubicarse lejos de las áreas de tránsito y protegerse de corrientes bruscas y cambios en la humedad.
- Es necesario mantener un desecador en el interior de la balanza para protegerla de la humedad.
- La temperatura debe ser temperatura ambiente.
- Deben tomarse precauciones especiales para evitar el derrame de químicos sobre el plato o dentro de la balanza.
- Es necesario asegurarse de que la balanza esté en una condición nivelada y debe ajustarse la balanza a cero con ajuste a cero antes de su uso.
- Cuando la balanza no está en uso, debe levantarse el balancín, volverse los pesos al balancín, quitarse los objetos del plato y cerrar el compartimiento de pesaje.

# Límite de Detección Instrumental (LDI) Recomendado por el Libro de Texto

- El LDI puede calcularse en base a la cantidad de datos que resultan de la aplicación repetitiva de la solución estándar utilizando la mínima concentración de la solución estándar para calibración. Si es posible, se obtendrán 7 o más desviaciones estándar por prueba repetitiva utilizando la solución estándar con una relación de S/N (señal/ruido) de 5-15.
- El LDI puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$LDI = s \times t^{*(n-1, 0.01)}$$

En donde,

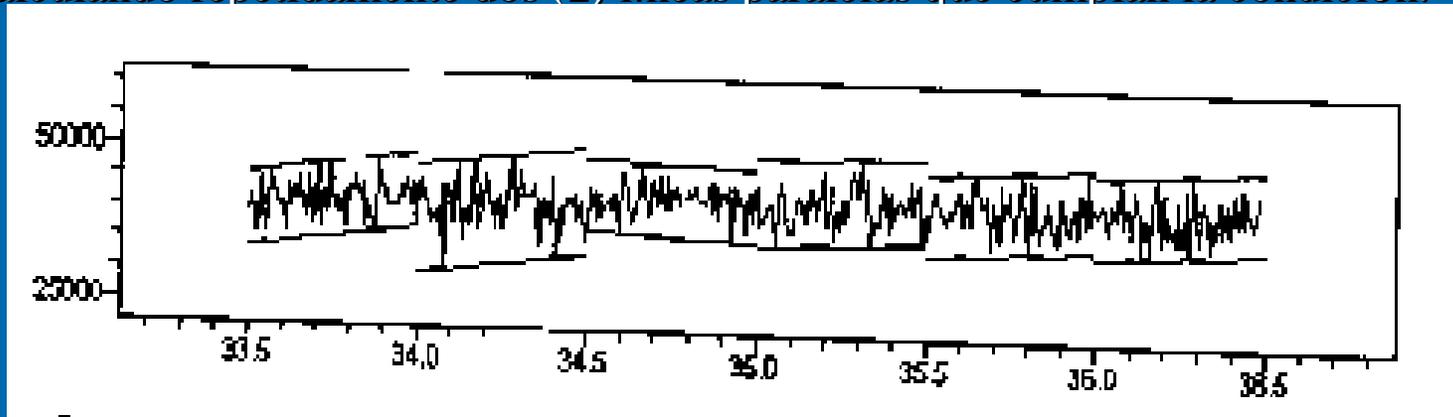
$t^{*(n-1, 0.01)}$  es el valor del grado de libertad ( $n-1$ ) del cual el valor  $t$  o relación de riesgo es 1% (de un lado). Asimismo, en caso de que el número de prueba sea  $n = 7$ , el valor  $t^{*(n-1, 0.01)}$  debe ser 3.143.

# Variante-t del Estudiante

Número de repeticiones	Grado de libertad (n- 1)	t(n-1, 0.01), de un lado
7	6	3,143
8	7	2,998
9	8	2,896
10	9	2,821

# Cálculo del nivel de ruido

- La relación de S/N es la relación de señal con el nivel de ruido y no puede ser directamente calculada por una ecuación numérica. La respuesta se obtiene calculando repetidamente dos (2) líneas paralelas que cumplan la condición.



- La figura superior es una imagen de las circunstancias al encontrar el nivel de ruido de 33,5 minutos a 36,5 minutos en etapas de 0,5 minutos. En primer lugar, el rango se divide en intervalos de 0,5 minutos y se identifican líneas paralelas en cada sección que cumplan con las siguientes condiciones. La línea en la posición superior estará por encima de todos los puntos del cromatograma. La línea en la posición inferior, por debajo de todos los puntos del cromatograma. La distancia entre las dos (2) líneas en la dirección de intensidad será minimizada. Se calculará la distancia promedio entre las diversas líneas paralelas en el nivel de ruido.

# Información práctica para la relación de S/N (señal/ruido)

- Existen dos (2) tipos de instrumentos, uno no es computarizado (solo resultados en gráficas impresas), el otro es computarizado (es posible controlar en la visualización de la computadora).
- Incluso si puede observarse ruido aparente en la gráfica en el resultado en papel o en la visualización de la computadora, es posible ver el ruido aumentando la sensibilidad. En caso de soluciones en instrumentos computarizados, el valor digital del ruido puede obtenerse en el extremo superior derecho del monitor de señal del instrumento moviendo el cursor. Luego de unir los extremos superiores e inferiores del ruido por el cursor, el valor del nivel puede medirse como  $\mu\text{V}$ . Si se puede obtener el valor  $\mu\text{V}$  del ruido, es posible calcular la relación de S/N mediante una división.
- Estabilizar un instrumento como el CG implica cierto tiempo, por lo tanto, la medición de la relación S/N está muy relacionada al punto de tiempo. Sin embargo, es posible calcular la relación S/N en cualquier momento cuando se asegura la condición de análisis. Para fines de uso práctico, es suficiente medir la relación de S/N luego de prender el instrumento.

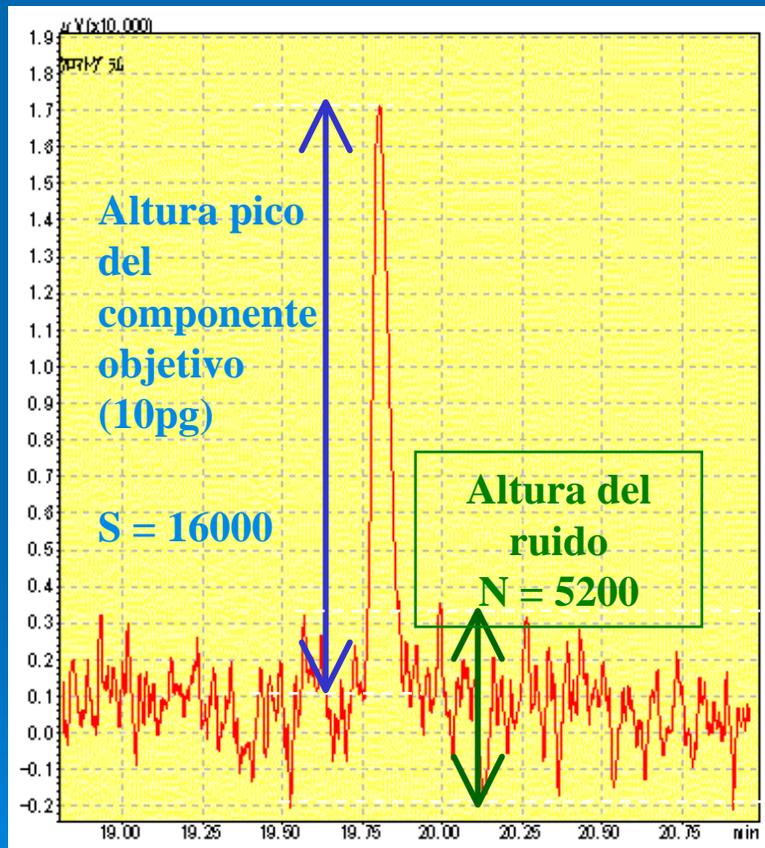
# Reajuste del Instrumento Analítico

- Si se observan valores anormales o transgresores en los resultados del análisis de repetición, es necesario reajustar el equipo analítico e intentar realizar la prueba repetitiva nuevamente.
- Asimismo, el valor de concentración convertido en las muestras debe calcularse a partir de la cantidad de muestreo, el volumen de fluido lleno final y el volumen de inyección en el equipo, y su valor debe confirmarse como menor que el del límite de detección objetivo de cada método analítico.
- Si el valor de concentración convertido no satisface el límite de detección objetivo, debe identificarse la razón y resolverse mediante el reajuste del equipo analítico.

# Cantidad mínima detectable y valor límite de la determinación cuantitativa

Cantidad mínima detectable (límite de detección)... Generalmente, valor de  $S/N=2-3$

Valor límite de determinación cuantitativa ... Generalmente,  $S/N=10-20$



$$S/N = 16000 / 5200 = 3,1$$

En el caso del pico izquierdo, la relación de  $S/N$  de 10pg se calcula como 3,1.

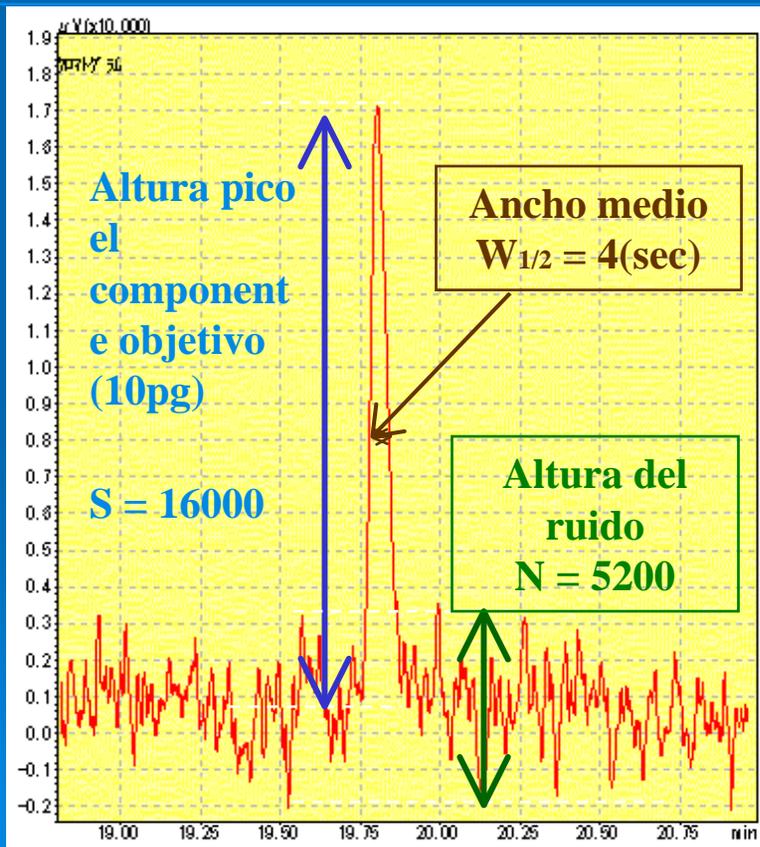
Para calcular la cantidad de componente cuando  $S/N = 2$ ,

$$5200 / 16000 \times 10(\text{pg}) \times 2 = 6,5(\text{pg})$$

El límite de detección (en el caso de  $S/N=2$ ) de este componente se calcula como 6.5pg.

# Cantidad Mínima Detectable (CMD) del Detector

Dado que la altura pico del componente cambia según el ancho del pico incluso si se trata de la misma cantidad (área), la cantidad mínima detectable que muestra la especificación del detector se expresa con **la cantidad de componente por segundo** a  $S/N= 2$ .



$$5200 / 16000 \times 10(\text{pg}) / 4(\text{seg}) \times 2 = 1,6(\text{pg}/\text{seg})$$

La cantidad mínima detectable por segundo de este componente (en caso de  $S/N=2$ ) se calcula como 1,6pg/seg.

Asimismo, cuando se conoce el elemento que tiene respuesta al detector como FID (C), FTD (N o P), y FPD (S o P o Sn), se expresa con la cantidad de los elementos de respuesta por segundo.

Por ejemplo, suponiendo que el pico izquierdo es tributil fosfato ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_4$ ) (MW:266) y el detector es FPD(AW de P :31),

$$1,6 (\text{pg}/\text{seg}) \times 31 / 266 = 0,19 \text{ pgP}/\text{seg}$$

La cantidad mínima detectable de este FPD para el elemento P en tributil fosfato (en el caso de  $S/N=2$ ) se calcula como 0,19 pgP/seg.

# Operación y Mantenimiento del Instrumental analítico

- Para confirmar si el rendimiento de cada instrumento se mantiene o no, los puntos de evaluación con respecto al rendimiento del instrumento, tales como IRTP (Índice de Retención de Temperatura Programado), el grado de residuo, el número de separación (TZ: Trennzahl), la resolución, el LDI y demás deben establecerse y confirmarse periódicamente con el fin de rectificar los cambios de desempeño del instrumento.
- Cuando se observa el deterioro del instrumento, es necesario ajustar el mismo.

# Cuatro (4) grados diferentes de Agua de Laboratorio (ASTM)

<b>Grado de Agua</b>	<b>Sólidos Totales Máximos (mg/l)</b>	<b>Electroconductividad Máxima (uS/cm)</b>	<b>pH</b>
<b>Tipo I</b>	<b>0,1</b>	<b>0,06</b>	<b>-</b>
<b>Tipo II</b>	<b>1,0</b>	<b>1,00</b>	<b>-</b>
<b>Tipo III</b>	<b>1,0</b>	<b>1,00</b>	<b>6.2 -7.0</b>
<b>Tipo IV</b>	<b>2,0</b>	<b>5,00</b>	<b>5.0 - 8.0</b>

# Agua de Grado de Reactivo utilizada en el Laboratorio

- Tipo I : el agua no tiene una concentración detectable de los compuestos o elementos a analizar en el límite de detección (LDI) del método analítico. El Tipo I de agua en los métodos de prueba requiere interferencia y desvíos mínimos, y máxima precisión.
- Tipo II: se pretende proveer al usuario agua en la cual la presencia de bacterias pueda tolerarse. Se usa para preparar reactivos, colorantes o tintes.
- Tipo III: el agua puede utilizarse para lavado de material de vidrio, enjuague preliminar de material de vidrio y como agua de alimentación para la producción de agua de grado de calidad superior
- Tipo IV: el agua se utiliza para otros propósitos no incluidos en los Tipos I, II y III.

# Verificación de la Calidad del Agua Pura de Laboratorio

Parámetro	Frecuencia de monitoreo	Límite permisible
EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	D	1 - 2 $\mu\text{S/cm}$
pH	D	5.5 - 7.5
COT (mg/l)	A	< 1.0
NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	M	<0.1
Cloruro libre (mg/l)	M	<0.1

A: anualmente, M: mensualmente, D: diariamente

# Material estándar (Solución)

- Es recomendable utilizar material estándar (solución) asegurado por la trazabilidad cuando sea posible, para asegurar la fiabilidad, dado que el valor analizado se obtiene en base a la concentración. Si resulta imposible obtener un material estándar, es necesario sustituirlo utilizando reactivos de alto grado con una calidad de más de 98% de pureza para análisis semi-micro.
- Se debe registrar adecuadamente información detallada, como el nombre del proveedor, el lote, la fuente, el método de acondicionamiento y la fecha de elaboración del material estándar (solución). Cuando se almacena la solución estándar, es indispensable anotar la fecha de vencimiento y confirmar el cambio de concentración antes del uso.

# Material estándar interno

- Para los análisis orgánicos por CG/EM, algunos análisis de CG y algunos análisis de metales por ICP/EM, se utilizan estándares internos (EI).
- Un estándar interno es un analito incluido en cada estándar y agregado a cada muestra o extracto/asimilado de muestra inmediatamente antes del análisis de la muestra.
- Los estándares internos imitan a los analitos de interés pero no interfieren con el análisis.
- La selección de materiales estándar, así como su etapa de adición y cantidades, dependerán de cada método analítico. Los requisitos mínimos para la selección de los materiales estándar son los siguientes: (i) distinguibles con sustancias objetivo; (ii) inexistentes en la matriz de muestra; (iii) estables durante el proceso analítico; (iv) con el mismo comportamiento que las sustancias objetivo; (v) alta sensibilidad de detección, etc.

# ¿Qué es el material sustituto ?

- El término Sustituto se utiliza para describir una persona o cosa que toma el lugar o se utiliza en lugar de algo o alguien más (por ej. Lo consideraba una especie de padre sustituto).
- En los análisis orgánicos se utilizan sustitutos y se usan para evaluar el rendimiento del método en cada muestra.
- Un estándar sustituto es un compuesto de una cantidad conocida agregado a cada muestra antes de la extracción.
- Los sustitutos imitan a los analitos de interés y es poco probable encontrar estos compuestos en muestras ambientales, tales como compuestos fluorados o análogos estables etiquetados isotópicamente de los analitos de interés.

# Preparación de la Curva de Calibración

- La solución estándar para la curva de calibración debe prepararse de la siguiente manera: (i) la concentración mínima debe ser casi el doble que el LDI; (ii) preparación de cinco (5) soluciones estándar diferentes dentro del rango lineal; y (iii) adición del material sustituto a cada solución estándar.
- Estas se adoptan como la secuencia de la solución estándar y es necesario analizarlas repetidamente por lo menos tres (3) veces, y calcular el FRR (Factor de Respuesta Relativa) inherente a cada instrumento usado.
- El FRR puede obtenerse en base a la relación entre la proporción de concentración de las sustancias objetivo/correspondientes materiales estándar internos (materiales sustitutos) y la proporción de respuesta (proporción de área pico) utilizando la siguiente ecuación

$$FRR = (C_{is}/C_s) \times (a_s/A_{is})$$

- En donde,

C<sub>is</sub>: Concentración de material estándar interno en la solución estándar.

C<sub>s</sub>: Concentración de sustancia objetivo en la solución estándar.

A<sub>s</sub>: Valor de respuesta de la sustancia objetivo en la solución estándar.

A<sub>is</sub>: Valor de respuesta del material estándar interno

# Error Permisible para la Solución Estándar

- Si la desviación estándar relativa de cada FRR obtenido por el análisis repetido de la secuencia de solución estándar se encuentra dentro del 5%, su valor promedio es igual al valor del FRR en el instrumento inherente utilizado. Asimismo, esto puede adoptarse como criterio para el discernimiento de la curva de calibración disponible para el análisis cuantitativo. Cuando la fluctuación excede el 5%, debe realizarse el reajuste del instrumento y la medición nuevamente. Por otro lado, cuando hay una transición de la condición operativa o el acondicionamiento de la nueva solución estándar, el FRR debe calcularse nuevamente por análisis repetidos de la solución estándar en la misma secuencia.
- Al comienzo del análisis de las muestras reales, es necesario confirmar que el nuevo valor del FRR obtenido por el análisis utilizando la secuencia estándar que consiste de 2 a 3 tipos de concentración es menor de 20%, en comparación con el valor de criterio del FRR. Luego de comenzar el análisis de las muestras reales, es necesario realizar análisis periódicos de la solución estándar con la misma concentración prevista para las muestras reales, y su valor de FRR debe confirmarse por debajo del 20% del rango de fluctuación. Asimismo, es necesario confirmar que el rango de fluctuación de retención relativa con la solución estándar sea menor que  $\pm 5\%$ .

# Test de Blancos Funcional

- El test de blancos funcional también se denomina “Test de Blancos” y se realiza para confirmar cualquier tipo de contaminación causada por la preparación de la muestra o el procedimiento de inyección de la muestra en el instrumento analítico, para establecer las condiciones analíticas sin problemas y para mantener la fiabilidad de los datos analíticos.
- El procedimiento analítico es tal cual está prescrito en cada método analítico y es necesario confirmar si se pueden detectar o no parámetros objetivos utilizando las muestras acondicionadas preparadas únicamente sin matriz de muestra. Si se detectan los parámetros objetivos, es necesario tomar la concentración, así como si existen o no otros contenidos de obstrucción, y registrar sus valores para referencia cuando surja la ocasión.
- Si los valores de los tests de blancos funcionales son elevados, la confiabilidad de los valores de análisis se deteriora debido no sólo al aumento del límite de detección sino también a la alta posibilidad de surgimiento de valores anormales causados por errores humanos. Consecuentemente, los valores del test de blancos funcional deben mantenerse por debajo del límite de detección objetivo para no afectar los datos de análisis. Se recomienda que la frecuencia del test de blancos funcional sea una vez cada 10 muestras o una vez al día (Número de Muestras: <10).

# Límite de Detección del Método (LDM)

- Utilizando las muestras cuya concentración es cercana al límite de detección, los análisis deben realizarse mediante el método prescrito y los resultados de los análisis dados deben ser convertidos en concentración. Este procedimiento analítico debe repetirse más de siete (7) veces. El LDM puede obtenerse utilizando valores calculados por los procedimientos antemencionados, de la siguiente forma:

$$LDM = s \times t^*(n-1, 0.01)$$

En donde,

$t^*(n-1, 0,01)$  es el valor del grado de libertad ( $n-1$ ) del cual el valor  $t$  o relación de riesgo es 1% (de un lado). Asimismo, en caso de que el número de prueba sea  $n = 6$ , el valor  $t^*(n-1, 0.01)$  debe ser 3,14.

# Confirmación de los Resultados de Cálculo del LDM

- Debe confirmarse si el valor del LDM obtenido aquí satisface o no el límite de detección objetivo de cada método analítico. Si no lo satisface, es necesario reajustar el instrumento analítico. Asimismo, es posible ajustarlo aumentando el tamaño de la muestra o concentrando más la cantidad final llena de muestras inyectadas al instrumento; sin embargo, el procedimiento debe ser documentado.
- El LDM varía dependiendo del instrumento utilizado y de los procedimientos adoptados; por lo tanto, cuando tales condiciones han cambiado, debe calcularse el LDM para confirmar el límite de detección objetivo según lo requieran las circunstancias.

# Selección de las muestras utilizadas para calcular el LDM

- Las muestras utilizadas para calcular el LDM deben seleccionarse de entre las que contienen la menor cantidad posible de sustancias objetivo/interferentes.
- Cuando sus concentraciones son desconocidas, es necesario preparar las muestras con la misma cantidad que las muestras reales, y analizarlas utilizando CG/EM y otros equipos luego del pre-tratamiento y acondicionamiento prescrito de la solución de muestra.
- Si sus concentraciones son menores que cinco (5) veces el límite de detección objetivo incluyendo el valor del test de blancos funcional, y tampoco se detectan sustancias interferentes, pueden utilizarse como muestras para calcular el LDM.

# Análisis de las Muestras Acondicionadas

- Las muestras acondicionadas deben analizarse según el método prescrito en todos los procedimientos, incluyendo la extracción, el pre-tratamiento, el acondicionamiento de la solución y la medición. La cantidad de muestras analíticas debe ser la misma que las muestras reales y la repetición debe ser al menos siete (7) veces.
- Los resultados pueden utilizarse como los datos básicos para el cálculo del LDM.

# Método de Cálculo del LDM según Otra Fuente de Información (MARIA CSUROS, Muestreo y Análisis Ambientales para Técnicos)

- El límite de detección del método (LDM) es la menor concentración del analito de interés que puede medirse y reportarse con un 98% de confianza que la concentración es mayor que cero. Para determinar el LDM para un analito determinado, hay que calcular primero el LDM utilizando la concentración de detección mínima descrita por el método, o en base a prácticas anteriores. Preparar 1 L de estándar añadiendo el analito a agua libre de analitos para hacer que la concentración esté cercana al LDM calculado. Analizar 7 porciones de esta solución y calcular la desviación estándar (s) para los resultados. De la “Tabla de Variante- t del estudiante” (Tabla 1), seleccionar el valor “t” para el gl de 6 (gl = grado de libertad, el número de valores menos uno, por lo que 7-1 es 6 en este caso). El valor de “t” a un nivel de 98% es 3,14. El cálculo del LDM es el siguiente:

$$\text{LDM} = s \times 3,14$$

- En esta fórmula, “s” es la desviación estándar calculada a partir de los valores analíticos de la solución estándar preparada que contiene el analito con la concentración del límite de detección estimado.

# Límite de Cualificación del Método (LCM)

- El límite de cualificación del método (LCM) puede calcularse de la siguiente manera:

$$LCM = LDM \times 3$$

- Los valores menores que el LDM son cualitativos, mayores que el LDM y menores que el LCM son semi-cuantitativos y mayores que el LCM son cuantitativos para la evaluación de la relación de magnitud de la concentración. Sin embargo, es necesario considerar que incluso los resultados de análisis cualitativos y semi-cuantitativos obtenidos bajo un sistema de control de precisión bien gestionado pueden utilizarse como información efectiva.

# Método de Pruebas para el Rango de Adición y Recuperación

- El rango de adición y recuperación se obtiene por la relación entre la cantidad de adición y el valor analizado a través de los siguientes procedimientos: (i) la solución estándar preparada para las sustancias objetivo y los materiales sustitutos debe agregarse a las muestras para ajustar la concentración de los mismos en las muestras en aproximadamente diez veces el límite de detección; (ii) se deberá realizar el mismo pre-tratamiento, el acondicionamiento de la solución de muestra y mediciones que el método analítico.
- Si el valor obtenido a partir del test de blancos funcional es elevado y contiene sustancias objetivo, los tests de prueba deben realizarse nuevamente con cantidades adicionales aumentadas de los materiales estándar para que el testeo del rango de recuperación adicional no resulte afectado. El estándar aproximado de nivel permisible de rango de recuperación adicional es de 70% a 120%. En el caso del método de dilución de radioisótopo, el nivel permisible de rango de recuperación de materiales sustitutos se encuentra dentro del rango de 50% a 120%.

# Feedback de los resultados de la Prueba para el Rango de Adición y Recuperación

- Si el rango de recuperación se desvía ampliamente del nivel permisible, es necesario tratar de tomar muestras nuevamente, siguiendo los procedimientos de extracción, luego de la investigación de las causas.
- La prueba para el rango de recuperación adicional debe realizarse antes del análisis de las muestras reales. Asimismo, cuando es posible que el rango de recuperación varíe debido al cambio de proveedor o del lote de equipos y reactivos químicos utilizados, es necesario realizar la prueba para el rango de recuperación adicional.

# Estabilidad del Instrumento

- Es fundamental analizar periódicamente la estabilidad del instrumento en medio de la secuencia de solución estándar, y confirmar si la sensibilidad de cada sustancia objetivo o material estándar interno (material sustituto) varía ampliamente o no en comparación con el momento en que se realizó la curva de calibración.
- Cuando la sensibilidad relativa que corresponde a la relación de intensidad de las sustancias objetivo y los materiales estándar internos fluctúa en más de  $\pm 20\%$ , es necesario realizar nuevamente una medición luego de eliminar las causas.

# Muestras Duplicadas

- Para mantener la fiabilidad integral del muestreo, de los procedimientos de pre-tratamiento y del análisis utilizando el instrumento, deberán analizarse más de dos (2) muestras preparadas bajo las mismas condiciones. Este análisis se denomina “Análisis Doble”.
- La frecuencia recomendable del análisis doble es de una vez por 10 muestras. Es necesario confirmar que la diferencia entre los valores de más de dos (2) muestras analizadas sea menor a 30% en comparación con el valor promedio de los resultados de análisis.
- En el caso de que aparezcan valores elevados, deberá realizarse la medición nuevamente luego de eliminar las causas.

# Test de Blancos de Trayectoria

- El Test de Blancos de trayectoria se realiza para confirmar si hay o no contaminación en todo el proceso analítico desde la preparación del muestreo a la medición. Con excepción del procedimiento de muestreo, los analitos deben prepararse bajo completamente las mismas condiciones y analizarse por los mismos procedimientos que las muestras reales, y sus valores analizados se consideran como “Valores de Blancos de trayectoria”.
- El Test de blancos de trayectoria no debe realizarse todas las veces; sin embargo, para mantener la fiabilidad del muestreo, los datos del test de blancos de trayectoria deben ser examinados correctamente con anticipación y gestionados para permitir indicaciones cuando surja la ocasión.

# Gestión de Valores Faltantes/Anormales

- Cuando se encuentran casos insatisfactorios, tales como valores elevados del test de blancos funcional, una gran diferencia entre los valores del análisis doble y valores anormales en los tests de blancos de trayectoria, debe realizarse la medición nuevamente ya que los datos de análisis se consideran poco fiables y ausentes.
- La re-medicación no implica sólo mano de obra, tiempo y gastos, sino que también dificulta el análisis y afecta la evaluación de la toda la investigación debido a los diferentes períodos de muestreo. Por lo tanto, resulta esencial verificar con antelación y prestar atención al surgimiento de valores anormales y faltantes.
- Asimismo, si se obtienen valores anormales y ausentes, es necesario examinar en forma suficiente el proceso de su surgimiento y registrarlos para evitar que vuelvan a ocurrir.

# REGISTRO DE LA OPERACIÓN

- (1) Método para tomar las muestras, almacenamiento y transporte.
  - ▪ Identificación, ajuste y operación de los instrumentos y los materiales de vidrio.
  - ▪ Condición de las muestras objetivo (método de muestreo, ubicaciones de muestreo, fecha de muestreo, etc.).
  - ▪ Condiciones climáticas.
  - ▪ Condición del manejo y almacenamiento de los recipientes de muestreo, etc.
  - ▪ Método de transporte.
- (2) Información relativa a las muestras.
  - ▪ Calidad de agua: pH, concentración de contaminantes orgánicos, SS, etc.
  - ▪ Sedimentos: vista externa, olor, contenidos de agua, pérdida de ignición, etc.
  - ▪ Muestras Biológicas: especies, condición de crecimiento, contenido de lípidos, etc.
- (3) Método y condición relativa al acondicionamiento de muestras.
  - ▪ Calidad de agua: con o sin filtración y su método, etc.
  - ▪ Sedimentos: con o sin eliminación de agua de porosidad y su método, etc.
  - ▪ Muestras Biológicas: posición de muestreo y su método, etc.
- (4) Método de Pre-Tratamiento.
  - ▪ Modificación, cambios para mejorar, factor de mejoras, entre otros.
  - ▪ Otros puntos a señalar.
- (5) Registros con respecto a las condiciones funcionales y calibración del instrumento.
  - ▪ Proveedores del equipo, número de producto, condición de rendimiento, etc.
  - ▪ Registro de funcionamiento y mantenimiento.
- (6) Diversos tipos de valores obtenidos en el curso del análisis.
  - ▪ Tamaño de la muestra para los procedimientos analíticos, cantidad de extracción, nivel de condensación, etc.
  - ▪ Establecimiento de las condiciones para cada instrumento, etc.

# INFORMES SOBRE EL CONTROL DE LA PRECISIÓN

- (1) Identificación de la muestra, incluyendo la toma de muestras, transporte y almacenamiento.
- (2) Procedimientos analíticos tales como la fecha de análisis, número de método para el método analítico utilizado, condición de pre-tratamiento, datos brutos generados, proceso de cálculo, calibración/estandarización/frecuencia analítica, datos corregidos/informados y el nombre del personal de análisis.
- (3) Determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI).
- (4) Determinación del Límite de Detección del Método (LDM).
- (5) Determinación del Límite de Detección en el análisis de la muestra.
- (6) Preparación de muestras de verificación del control de calidad, requisitos de control de calidad, verificaciones de rutina del control de calidad relativas al análisis, tales como el test de blancos funcional, análisis doble, test de blancos de trayectoria, pruebas para el rango de recuperación adicional, validación/reducción de datos, entre otros.
- (7) Otros (preparación de reactivos, estándares, documentación de datos electrónicos).

**!!!MUCHAS GRACIAS!!!**

***ANEXO (6)***

# **EXPRESION DE INCERTIDUMBRE PARA CALIBRACION DE MEDIDAS**

**CTI Engineering International Co., Ltd.**  
**KUNIO ISHIKAWA**

# CONTENIDO DE LA TRANSFERENCIA TECNICA EN INCERTIDUMBRE INDICE PRINCIPAL

- 1 Breve resumen acerca de la transferencia tecnica en incertidumbre.
- 2 Explicación de la incertidumbre.
  - 2.1 Razones para el cálculo de la incertidumbre.
  - 2.2 Significado de la incertidumbre.
  - 2.3 Incertidumbre en los análisis químicos.
- 3. Cálculo actual de la incertidumbre.
  - 3.1 Lectura en como calcular la incertidumbre.
  - 3.2 Calculo de la incertidumbre.
  - 3.3 Selección de parámetros objetivo.

# Que es la incertidumbre en el laboratorio

- Para alcanzar los requerimientos prescriptos en la Guia 25 del ISO/IEC, los laboratorios de prueba deben estimar la incertidumbre de las medidas.
- La estimación de la incertidumbre en las medidas debe ir indicada en el reporte de análisis o la certificación de los resultados.
- Cuando la incertidumbre es estimada, todos los factores relacionados a la incertidumbre deben ser considerados.

# ESTIMACION DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

- (1) Los laboratorios de prueba deben tener y deben aplicar procedimientos para la estimación de la incertidumbre en las medidas tomadas. En algunos casos, la naturaleza del método de prueba puede excluir rigurosidad para el cálculo válido estadísticamente de la incertidumbre de las medidas. En estos casos el laboratorio debe al menos intentar identificar todos los componentes de incertidumbre para realizar una estimación razonable, y debe asegurarse que el reporte de los resultados no de una impresión incorrecta de la incertidumbre. Una estimación razonable debe estar basada en el conocimiento del rendimiento y validación de los datos.
- (2) Un laboratorio de calibración o un laboratorio de pruebas que desarrolla sus propias calibraciones, debe tener y debe aplicar un procedimiento para la estimación de la incertidumbre de las medidas tomadas para todas las calibraciones y tipos de calibraciones.

# **Incertidumbre en Análisis**

## **Químicos**

- **(1) Incertidumbre relacionada a la calibración del punto cero, balanza e instrumentos.**
- **(2) Incertidumbre relacionada a la pureza y rendimiento de los reactivos químicos y de las soluciones standard.**
- **(3) Incertidumbre relacionada al procedimiento analítico, tal como contaminación, pérdida, sublimación o imperfección en las extracciones.**
- **(4) Incertidumbre relacionada a la resolución y desviación de la lectura en instrumentos análogos.**
- **(5) Desviación del muestreo, pre-tratamiento e instrumentos.**
- **(6) Incertidumbre relacionada al volúmen del material volumétrico.**

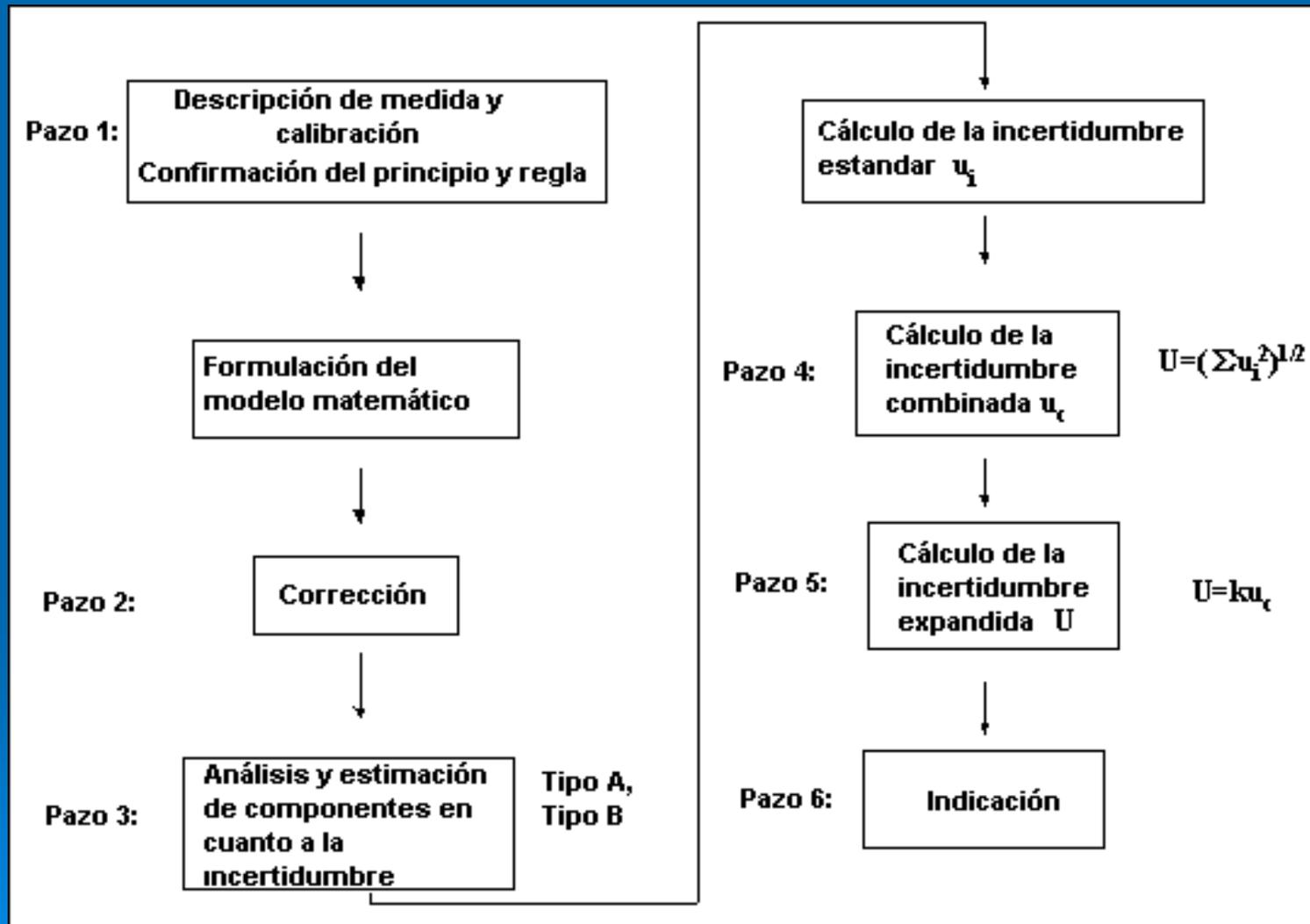
# **Incertidumbre del Material de Referencia Estandar**

- **(1) Incertidumbre relacionada a la desigualdad en el material.**
- **(2) Errores de medida.**
- **(3) Metodología de medición del laboratorio y del personal.**
- **(4) Incertidumbre relacionada a la experiencia y criterio propio.**

# COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE

- (1) Cuando se estima la incertidumbre de las medidas, todos los componentes de incertidumbre que son de importancia en dicha situación deben ser tenidos en cuenta utilizando los métodos apropiados de análisis.
- (2) Tasar si el error es admisible o no.
- (3) Buscar la causa en caso de ser inadmissible
- (4) Realizar mejoras removiendo la causa del procedimiento analítico.
- (5) Investigar medidas remediadoras introduciendo tecnología mas precisa.
- (6) Revisar rutinariamente los documentos que poseen el procedimiento analítico para mantener la fiabilidad.

# Procedimiento para la Estimación de la Incertidumbre



# Tipo de Evaluación

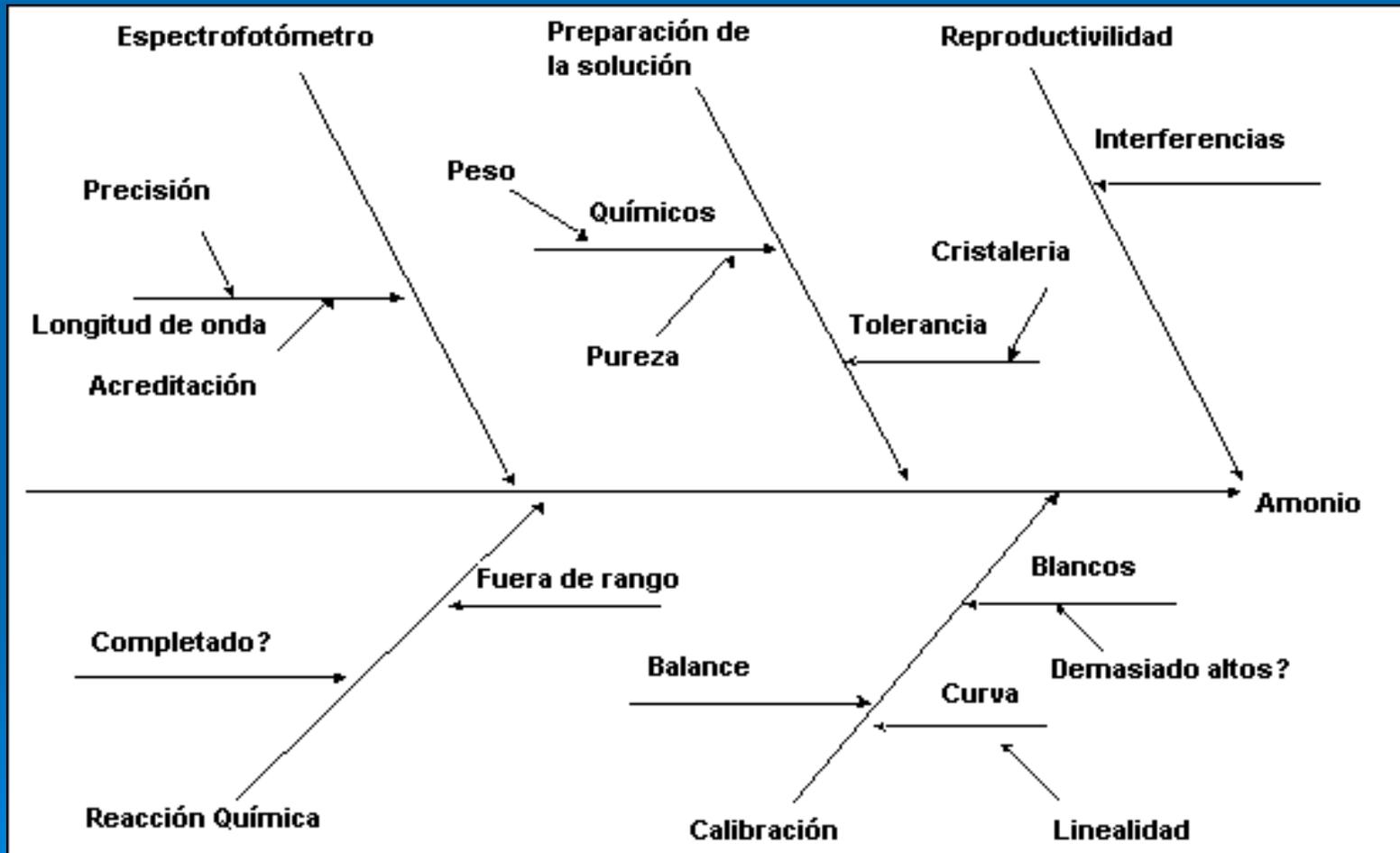
## ➤ Evaluación Tipo A

**Método de evaluación de la incertidumbre por análisis estadístico de series de observación.**

## ➤ Evaluación Tipo B

**Métodos de evaluación de la incertidumbre por otro medio además del análisis estadístico de series de observación.**

# Diagrama para la Identificación de las Fuentes de Incertidumbre



# Pazos para el Cálculo de Incertidumbre

- Promedio y SD (desviación estandar) de 10 veces pesando la medida =  $49.9263 \pm 0.036\text{g}$ .
- Incertidumbre de pesar la medida =  $0.036\text{g}$ .
- Incertidumbre = SD.
- Incertidumbre Relativa = incertidumbre/valor promedio =  $0.036\text{g} / 49.9263\text{g} = 7.2 \cdot 10^{-5}$
- Tolerancia de la bureta de 50 ml =  $\pm 0.05\text{ ml}$
- En caso de lo antedicho, incertidumbre =  $0.05 / \sqrt{6} = 0.020\text{ ml}$ .

# Parámetros a ser seleccionados

- Los parámetros candidatos a ser seleccionados son los siguientes: Sólidos Suspendidos (SS), BDO, Coliformes, Plomo (Pb), Fosforo total, Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Nitrato y Sulfito.
- Entre ellos, al menos 1 parámetro será seleccionado para el cálculo de la incertidumbre.
- Luego del cálculo de incertidumbre, será posible aplicar a otros parámetros de la misma manera.

**MUCHISIMAS GRACIAS!!**

***ANEXO (7)***

# Muestra de Hoja de Cálculo para Incertidumbre de: pH

## Paso 1: Instrumentos usados

Nota:

Realizar declaraciones claras de lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre los instrumentos y las cualidades de las que depende (ej. Cantidades medidas, constantes, valores de calibración estándar, etc.). Cuando sea posible incluir correcciones para efectos conocidos sistemáticos. La información de especificación debería ser dada para los Procedimientos Estándar de Operación (SOPs) u otros métodos.

Ingreso del nombre de los instrumentos utilizados

Análisis de pH en muestras de agua limpia y aguas residuales.

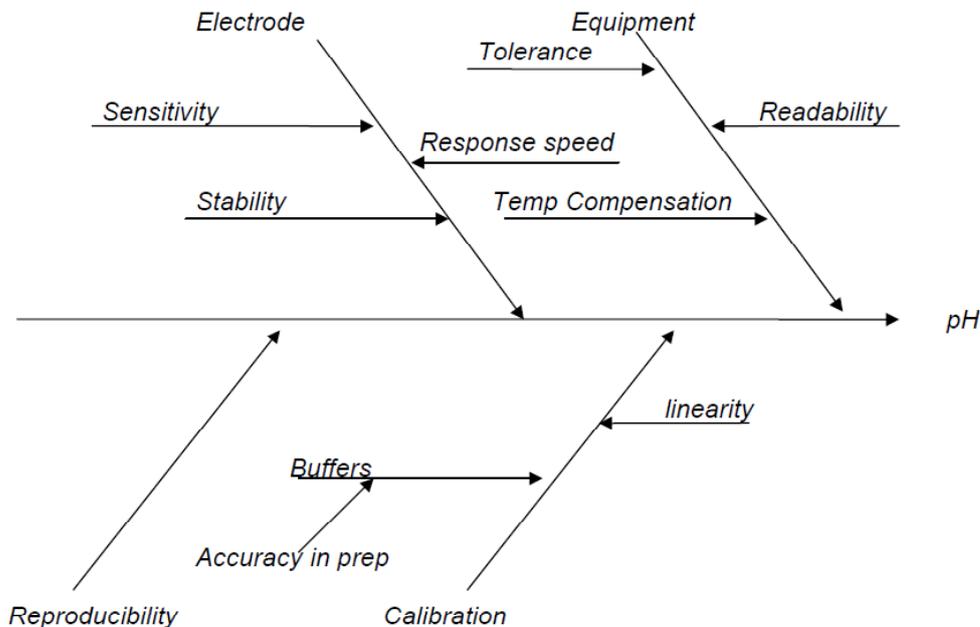
Para el análisis en el rango de 4 a 8 unidades de pH, *Metrohm Autotirator* es el equipamiento usado.

Para el análisis de más de 8 unidades de pH, se usa el equipo *Mettler Delta 320* que usa una función combinada de electrodos calibrados para el rango 7-10.

## Paso 2: Identificar Fuentes de Incertidumbre

Nota:

Haga una lista de las posibles Fuentes de incertidumbre. Esto incluirá Fuentes que contribuyen a la incertidumbre sobre los parámetros especificados en el paso, pero puede incluir también otras fuentes, teniendo que incluir además las fuentes debidas a asunciones químicas.



Entre las fuentes de incertidumbre, pueden seleccionarse algunos elementos de incertidumbre significativa: todos los componentes de la incertidumbre están abarcados

por la tendencia y la precisión de prueba utilizados.

### Paso 3: Cuantificación de los Componentes de la Incertidumbre

Nota:

Medir o estimar el tamaño de la incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. Es comúnmente posible estimar o determinar una contribución individual a la incertidumbre asociada a un número de fuentes separadas. También es importante considerar si los datos disponibles son suficientes para todas las fuentes de incertidumbre, planear experimentos y estudios adicionales para asegurar que todas las fuentes de incertidumbre fueron adecuadamente evaluadas.

*From precision work on autotitrator, standard deviation of 10 river samples is 0.0309pH units  
Uncertainty for this is 0.0309*

*Sewage effluents and AQC solution give a lower uncertainty, so the higher value will be considered.*

*From NS30 work on Mettler meter, standard deviation of 20 river samples is 0.055pH units  
Uncertainty for this is 0.055*

*Sewage effluents and AQC solution give a lower uncertainty, so the higher value will be considered.*

*The Mettler pH meter giving the higher uncertainty, this value will be use din Step 4 overleaf.*

*For Aquacheck, the bias uncertainty for 10 samples all matrices and values is 0.0038*

### Paso 4: Cálculo de Incertidumbre Combinada

La información obtenida en el Paso 3 consistirá de contribuciones cuantificadas para la incertidumbre en general, ya sea asociada con Fuentes individuales o con efectos combinados d varias Fuentes. Las contribuciones tienen que ser expresadas como desviaciones y combinadas, de acuerdo a las reglas apropiadas, para dar así la incertidumbre combinada.

El factor de cobertura debería ser aplicado para dar una incertidumbre expandida.

$$\begin{aligned} \text{Combined Uncertainty} &= \sqrt{(0.055^2 + 0.0038^2)} \\ &= 0.0551 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Expanded Uncertainty} & \quad (k = 2 \text{ because there are more than 6 degrees of freedom}) \\ &= 0.0551 \times 2 \\ &= 0.1102 \end{aligned}$$

**Result can be reported as  $x \pm (0.1102 * x)$**

# Muestra de Hoja de Cálculo para Incertidumbre de:

## Conductividad

### Paso 1: Instrumentos usados

Nota:

Realizar declaraciones claras de lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre los instrumentos y las cualidades de las que depende (ej. Cantidades medidas, constantes, valores de calibración estándar, etc.). Cuando sea posible incluir correcciones para efectos conocidos sistemáticos. La información de especificación debería ser dada para los Procedimientos Estándar de Operación (SOPs) u otros métodos.

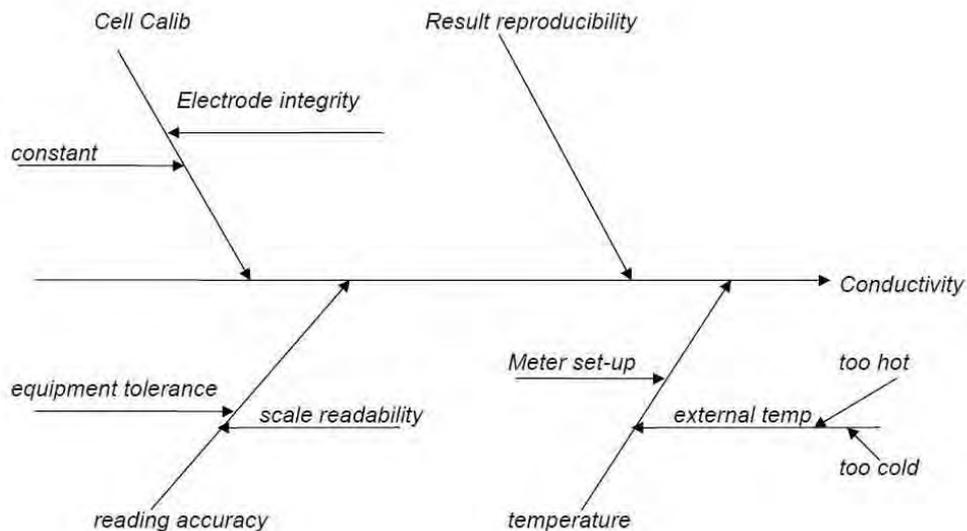
Ingreso del nombre de los instrumentos utilizados

La conductividad eléctrica de agua limpia y aguas residuales se evalúa usando *Jenway conductivity meter*, con una temperatura de compensación de 20 °C. El sensor funciona usando una celda con una constante conocida.

### Paso 2: Identificar Fuentes de Incertidumbre

Nota:

Haga una lista de las posibles Fuentes de incertidumbre. Esto incluirá Fuentes que contribuyen a la incertidumbre sobre los parámetros especificados en el paso, pero puede incluir también otras fuentes, teniendo que incluir además las fuentes debidas a asunciones químicas.



Entre las fuentes de incertidumbre, pueden seleccionarse algunos elementos de incertidumbre significativa: precisión del sensor, temperatura, coeficiente y resultados de reciprocidad.

### Paso 3: Cuantificación de los Componentes de la Incertidumbre

Nota:

Medir o estimar el tamaño de la incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. Es comúnmente posible estimar o determinar una contribución individual a la incertidumbre asociada a un número de fuentes separadas. También es importante considerar si los datos disponibles son suficientes para todas las fuentes de incertidumbre, planear experimentos y estudios adicionales para asegurar que todas las fuentes de incertidumbre fueron adecuadamente evaluadas.

Meter accuracy stated as +/-0.5% }  
Temperature coefficient stated as +/-2% / C } from equipment manual

From precision / validation work, 18 sample give a standard deviation of 3.38%

From Aquacheck results, 10 samples give a bias of 36.001%

$$\text{Equipment Uncertainty} = \sqrt{(0.005^2 + 0.02^2)} = 0.0206$$

$$\text{Precision uncertainty} = 0.0338/\sqrt{18} = 0.0080$$

$$\text{Bias uncertainty} = 0.36/\sqrt{10} = 0.1138$$

### Paso 4: Cálculo de Incertidumbre Combinada

La información obtenida en el Paso 3 consistirá de contribuciones cuantificadas para la incertidumbre en general, ya sea asociada con Fuentes individuales o con efectos combinados d varias Fuentes. Las contribuciones tienen que ser expresadas como desviaciones y combinadas, de acuerdo a las reglas apropiadas, para dar así la incertidumbre combinada.

El factor de cobertura debería ser aplicado para dar una incertidumbre expandida

$$\begin{aligned} \text{Combined Uncertainty} &= \sqrt{(0.0206^2 + 0.0080^2 + 0.1138^2)} \\ &= 0.1159 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Expanded Uncertainty} & \quad (k = 2 \text{ because there are more than 6 degrees of freedom}) \\ &= 0.1159 \times 2 \\ &= 0.2319 \end{aligned}$$

**Result can be reported as  $x \pm (0.2319 \cdot x)$**

***ANEXO (8)***

# Medición de Incertidumbre para Análisis de Plomo en Agua a través de Flame AAS

Laboratorio de la DINAMA

12/9/2006

## Identificación del Procedimiento de Análisis

### **Tratamiento de la muestra**

1.

1 Lt de muestra para homogeneizar

2.

Pesar un Erlenmeyer vacío (P)

3.

Agregar aprox. 50 g de agua (densidad:  $d=m/v$ )

4.

tomar el peso del Erlenmeyer más la muestra (P1)

5.

Agregar 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (el cambio en la cantidad agregada no afecta demasiado)

6.

Colocar sobre la balanza

7.

Está permitido enfriar antes de pesar (P2). Medir la densidad final ( $d=m/v$ )

### **Preparación de la solución estándar para la curva de calibración**

8.

Pb 1,000mg/l solución stock

9.

1g de solución stock utilizando balanza.

10.

Diluir 10 veces, 10 g de agua pura usando balanza, Pb 100 mg/l

11.

$N_1$  y  $N_2$ g de Pb 100mg/l usando balanza

12.

Dilución 200 y 33.3 veces (Agregando agua pura) utilizando balanza, Conc Min y Max

### **Consideración de precision fotométrica AAS**

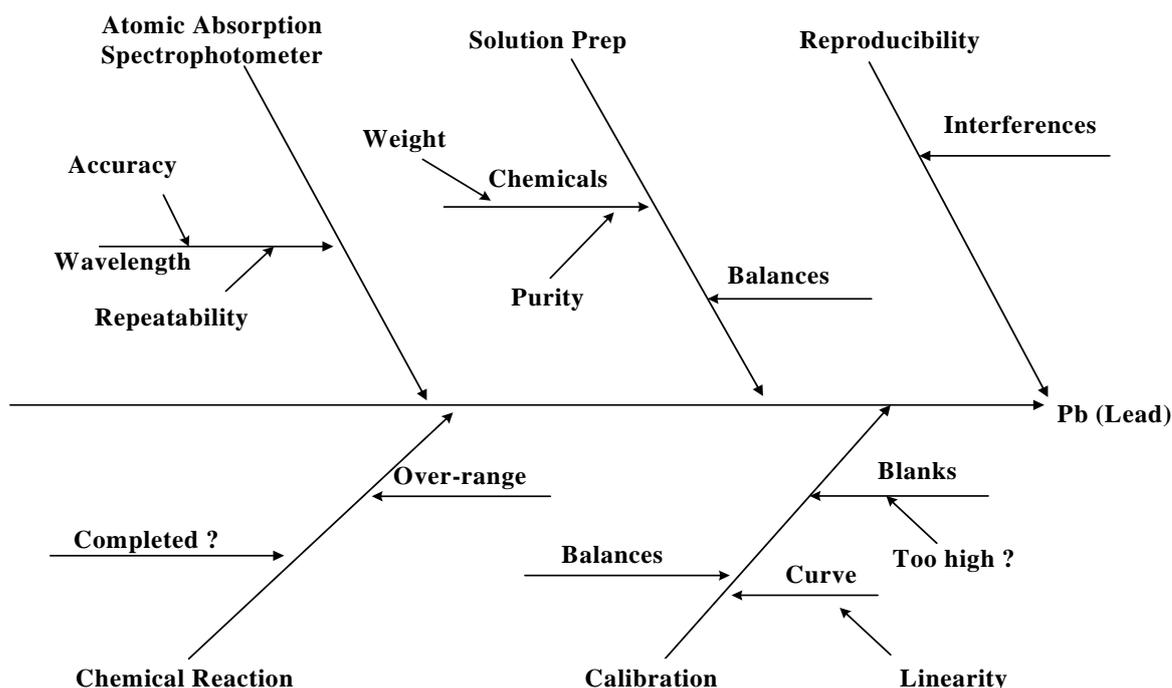
13.

Equipo AAS

### **Medición de la curva de calibración y de muestras usando AAS**

14.

Calibración y Muestras



### Cálculo de Incertidumbre de Plomo (Pb) en agua

#### Paso-1 Tratamiento de la Muestra

Entre los pasos antes mencionados (Nº 1-7), los procesos 2,4 y 7 pueden ser considerados como componentes de incertidumbre. Y sus DS son como siguen: utilizando balanza =0.0023 y utilizando micro-pipeta = 0.00405

Incertidumbre combinada del Paso-1

$$(i_c) = \sqrt{0.0023^2 + 0.0023^2 + 0.0023^2 + 0.00405^2 + 0.0023^2} = 0.0075$$

#### Paso-2 Preparación del Estándar

Desde los estándares mono-elementales de aproximadamente 1,000mg/L, se preparan estándares intermedios multi-elementales de 100mg/L de cada metal. Estas soluciones tienen una vida útil de 6 meses.

Entre los procesos antes mencionados (Nº 8-12), los procesos 8,9,10,11,12 pueden ser seleccionados como los componentes de la incertidumbre. Y su DS es: estándar original (1,000 ± 10mg/l Pb,)= 0.01/√3=0.00578 y usando balanza =0.0023.

Incertidumbre combinada para el Paso-2.

$$i_c(C_{1-2})/C_{1-2} = \sqrt{0.00578^2 + 0.0023^2 + 0.0023^2 + 0.0023^2 + 0.0023^2} = 0.0074$$

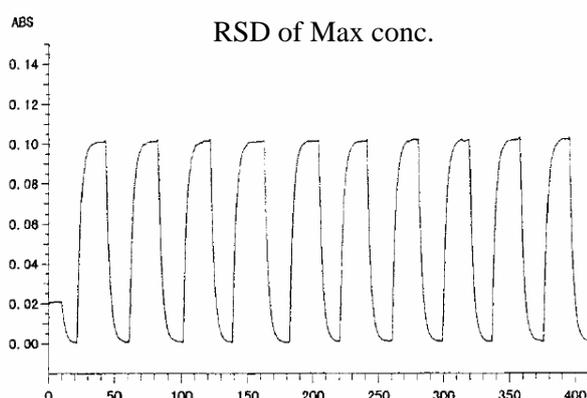
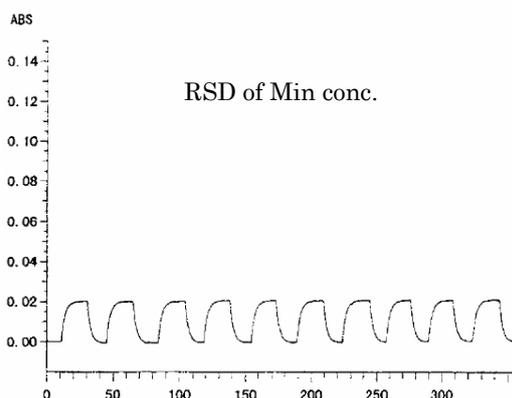
El rango normal usado para la curva de calibración indica la linealidad y su concentración va de 0,5 a 3 mg/l. La incertidumbre de la preparación de solución estándar usada para la curva de calibración, es el mismo valor entre la concentración mínima y máxima, ya que los procesos de pesado y dilución son exactamente los mismos.

### Paso-3 Curva de calibración AAS

#### Consideraciones para la apreciación fotométrica del AAS

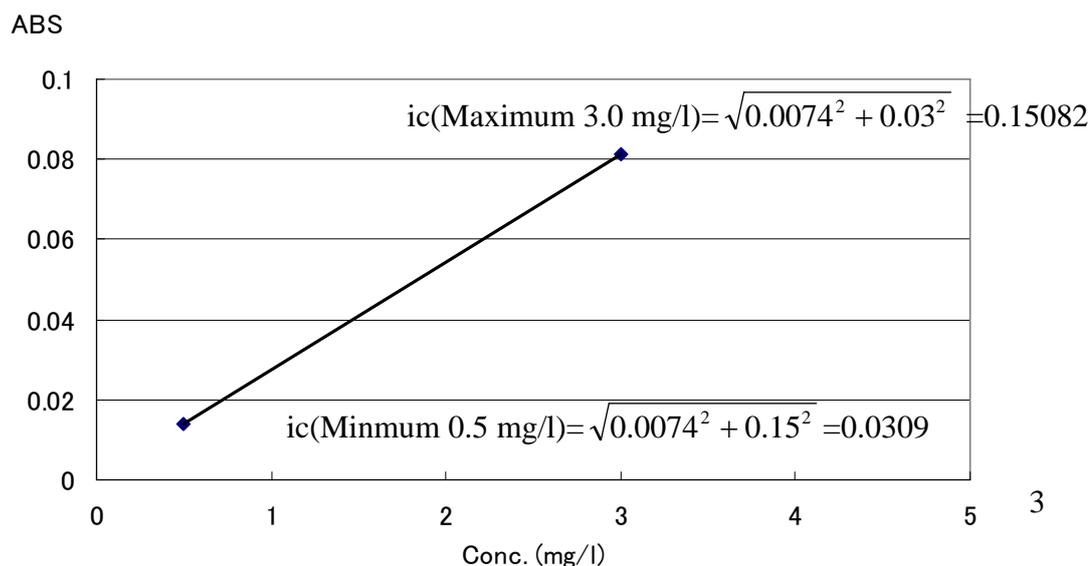
Usualmente, la absorbancia de AAS tiene linealidad en el rango de 0 a 0,1. Para la precisión fotométrica, debe considerarse lo siguiente: línea de fondo (flujo), absorbancia de fondo, doblez de la curva de trabajo, condición de la llama y límite de detección. Entre estos puntos, los siguientes pueden ser seleccionados como los componentes principales de la incertidumbre de la precisión fotométrica:

Item	I como RSD	Método
Reproducibilidad de conc. Mín de la curva de calibración	0.03	Medidas repetidas, como se muestra en la figura abajo.
Reproducibilidad de conc. Máx. de la curva de calibración	0.15	Idem
Conc. Min (0.5 mg/l Pb)	0.0074	Resultado del paso-2
Conc. Máx. (3.0 mg/l Pb)	0.0074	Idem



#### Estimación de la incertidumbre expandida de la curva de calibración curve

La curva de calibración del Pb puede asegurar la linealidad en el rango de 1 a 10 mg/l, por lo que puede ser preparada usando la concentración de altos y bajos. Además, la incertidumbre expandida de la curva de calibración puede ser estimada de la siguiente manera:



Ic promedio (Average Uc)=  $(0.0309+0.1508)/2 = 0.0909$

### Incertidumbre general expandida

Incertidumbre general expandida ( $I_{\text{expandida}}$ ) puede ser calculada así:

$$I_{\text{expandida}} = k \times x \sqrt{(\text{step} - 1)^2 + (\text{AverageUc} - \text{step}2,3)^2}$$

La Incertidumbre expandida ( $k=2$  porque hay más de 6 grados de libertad)

$$I_{\text{expandida}} = 2 \times x \sqrt{0.0075^2 + 0.0909^2} = 1.824 \times 10^{-1} \times x$$

***ANEXO (9)***



DIRECCIÓN NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE

DEPARTAMENTO DE NORMALIZACIÓN TÉCNICA- LABORATORIO

Sistema de Gestión de la Calidad Certificado según Norma UNIT-ISO 9001:2000

INFORME DE RESULTADOS

Montevideo, 12 de septiembre de 2006

Nº Muestra	10536
Solicitante	Dpto. Calidad de Aguas
Referencia	JICA
Muestreador	JM y NG
Punto de muestreo	F1
Fecha de Muestreo	27/07/2005
Fecha de Ingreso al Laboratorio	27/07/2005

Parámetro	Unidad	Valor	Técnica	SOP
DBO5	mg O2/L	10	Electrométrico	SOP 08
DQO	mg O2/L	86	Colorimétrico R Cerrado	SOP 09
Grasas y Aceites	mg/L	40	Gravimétrico	SOP 01
S. T fijos	mg/L	1.0E+3	Gravimétrico	SOP 21
S. T vol.	mg/L	6.0E+2	Gravimétrico	SOP 21
S. Totales	mg/L	1.6E+3	Gravimétrico	SOP 21
S.Susp.fijos	mg/L	14	Gravimétrico	SOP 20
S.Susp.totales	mg/L	28	Gravimétrico	SOP 20
S.Susp.vol.	mg/L	15	Gravimétrico	SOP 20
Turbidez	NTU	22	Nefelométrico (NTU)	SOP 22
Sulfuro	mg/L	< 0.05	T. Potenciométrico	SOP 52
Amonio	mgNH4-N/L	20	Electrométrico	SOP 03
Fósforo total	mg P/L	5.4	Colorimétrico	SOP 13
Nitrato	µg NO3-N/L	< 50	Electrométrico	SOP 16
Nitrito	µg NO2-N/L	27	Colorimétrico	SOP 15
Etil paration	µg/L	< 0.010	GC-ECD	
Metil Paration	µg/L	< 0.010	GC-ECD	
Mirex	µg/L	< 0.004	GC-ECD	

**Nota:** La fecha de realización del análisis se indica en las rutas de análisis, por el número de análisis. SOP: Procedimiento Estandarizado de Operaciones.

**Analistas:**

Lic. Sandra Castro Scarone

Jefa De Depto. Normalización Técnica - Laboratorio

***ANEXO (10)***

**Ejemplo de Lista de Control: Conformidad con los Requerimientos Generales**

Requerimientos para la Acreditación	Cita de los Documentos del Laboratorio	Comentarios
<p>3.05.2 ¿Tienen los equipos importantes y los estándares un número de identificación independiente?</p> <p>Están los siguientes datos incluidos en un Inventario?</p> <p>a) Nombre del equipo</p> <p>b) Nombre del fabricante</p> <p>c) Fecha de Instalación o de inicio de uso</p> <p>d) Lugar de instalación</p> <p>e) Condición de instalación</p> <p>f) Manual de Operación del Fabricante</p> <p>g) Manual de Mantenimiento</p> <p>h) Registro total de mantenimiento y calibración</p> <p>i) Detalles del registro de calibración</p> <p>3.05.3 Cuando es utilizada una computadora para control directo e importación de datos, se confirma la adecuación de todo el sistema?</p>		

**Ejemplo de Lista de Control: Información específica del solicitante (Laboratorio)**

3.04 Alojamiento y Condiciones Ambientales

Por Favor adjuntar el plan diseñado:

Si corresponde, por favor, indicar las reglas para testear condiciones ambientales relacionadas al método de control:

Cómo es monitoreada la conformidad?:

3.05 Equipamiento y Material Estándar

Lista de Equipos:

Por favor, adjunte el inventario de equipamientos, incluyendo tipo, rango de uso, condición de calibración, etc.

Orden preferido: (a) Equipo primario, (b) Equipo principal, (c) Equipo Secundario

Lista de Equipos

Nombre del Equipo/ Tipo	Última fecha		Intervalo de calibración o mantenimiento
	Calibración	Mantenimiento	

Ejemplo de Lista de Control: Información sobre Métodos de Control del Solicitante (Laboratorio)

Requerimientos para la Acreditación	Documentos de Laboratorio (Ej. Manual de Calidad; Capítulo 1.2)	Comentarios
<p>3.04 Condición Ambiental</p> <p>3.04.1 Minute analysis</p> <p>Qué tipo de procedimientos son adoptados para prevenir la contaminación de las muestras?</p> <p>Pruebas de campo conducidas</p> <p>Qué tipo de procedimientos son adoptados para prevenir la mezcla de material inerte en las muestras?</p> <p>Son monitoreadas todas las condiciones relacionadas al ambiente?</p> <p>3.06. Testeo, Trazabilidad y Calibración</p> <p>Incluye el registro de calibración y mantenimiento los siguientes puntos?</p> <p>a) Identificación de cada equipo</p> <p>b) Fecha de Calibración</p> <p>c) Resultados de todas las calibraciones</p> <p>d) Nombre del personal responsable de la calibración</p> <p>e) Información detallada sobre las fallas en el funcionamiento o el rendimiento del equipo</p>		



***ANEXO (11)***

# **PERFIL DE GESTIÓN DE LABORATORIOS**

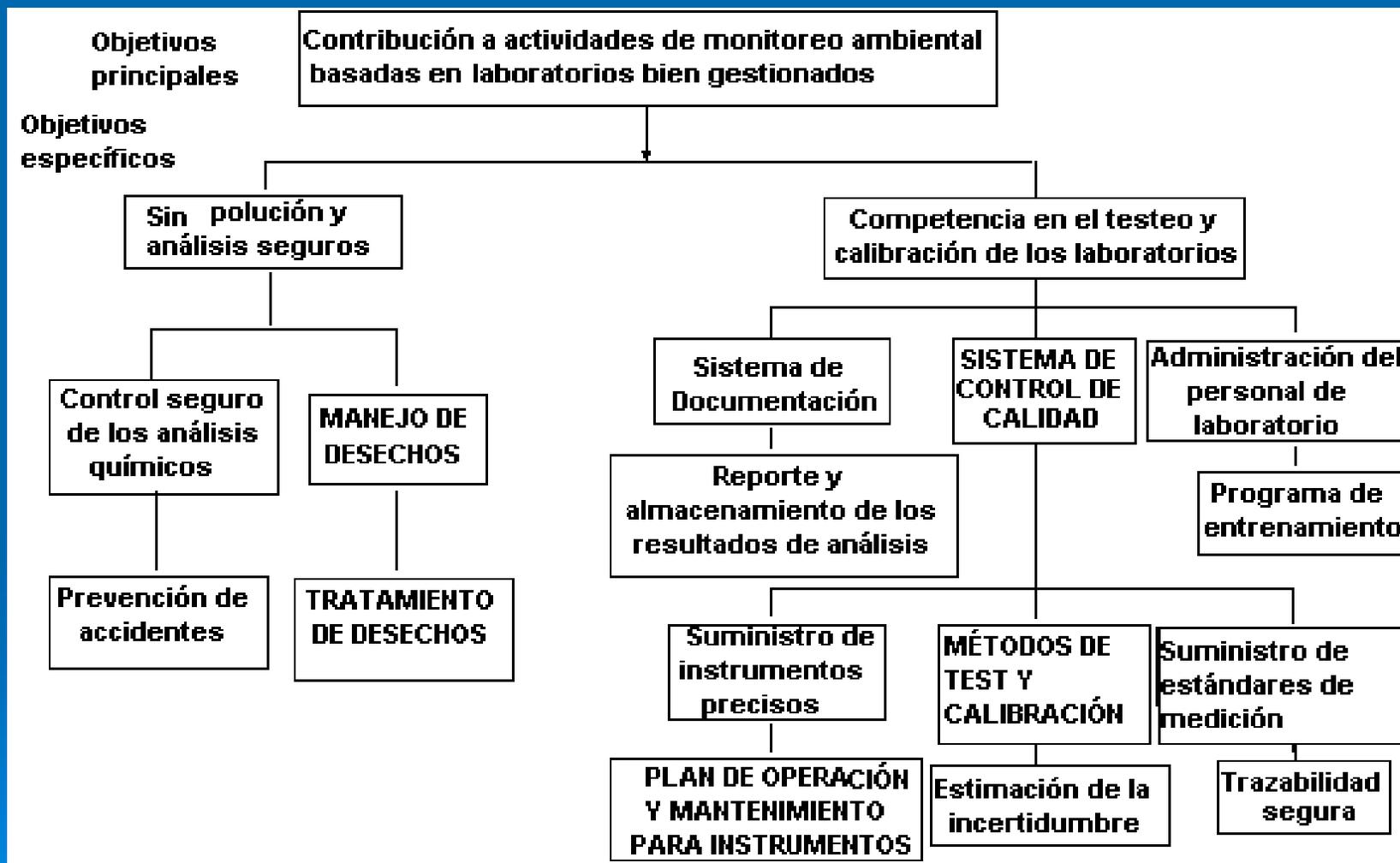
**CTI Engineering International Co., Ltd.**  
**KUNIO ISHIKAWA**

# CONTENIDO DE LA PRESENTACIÓN

- 1. Introducción
- 2. Sistema de Control de Calidad
  - 2.1 Manejo en el Control de Calidad
  - 2.2 Control del Rendimiento y Mantenimiento del Equipo
  - 2.3 Manejo y Evaluación de Datos Analíticos
  - 2.4 Planes de Operación y Mantenimiento para los Equipos
- 3. Manejo de los Desechos de Laboratorio
  - 3.1 Organización del Manejo de los Desechos de Laboratorio
  - 3.2 Procedimiento en la Recolección de Desechos
  - 3.3 Tratamiento y Descarga de los Desechos de Laboratorio
  - 3.4 Minimización de los Desechos
- 4. Puntos Clave Analíticos para Parámetros Básicos
  - 4.1 Evaluación de Datos
  - 4.2 Significado de Valores con respecto a Parámetros Básicos
  - 4.3 Correlación entre Parámetros Básicos
  - 4.4 Atención que se debe prestar a los Procedimientos Analíticos

# 1. INTRODUCCIÓN

# Puntos incluidos en la Gestión de Laboratorio



## **2. SISTEMA DE CONTROL DE CALIDAD**

# REQUERIMIENTOS GENERALES PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD

- (1) ¿Los puntos de monitoreo son los adecuados?
- (2) ¿El método de análisis es el conveniente?
- (3) ¿La precisión que se pretende es la correcta?
- (4) ¿Se ha mantenido bien el método de control de calidad?
- (5) ¿Los métodos de muestreo y su cantidad son los apropiados?

# SECUENCIA DE LA OPERACIÓN DEL TRABAJO PARA CONTROL DE CALIDAD

- (1) Conocer el tipo y magnitud de error en el análisis
- (2) Evaluar si el error es admisible o no
- (3) Buscar la causa en caso de que sea inadmisibile
- (4) Realizar mejoras eliminando la causa del procedimiento analítico
- (5) Investigar sobre las medidas de recuperación introduciendo tecnología más precisa
- (6) Revisar rutinariamente los documentos que contienen los procedimientos para mantener la confiabilidad

# Cómo debe ser el control de calidad

- En monitoreos de gran alcance, la posibilidad de fluctuación de la exactitud y precisión es más alta debido al cambio de varios factores como la renovación de los instrumentos analíticos y el reemplazo del personal de laboratorio.
- Mantener adecuadamente el control de calidad es un tema esencial para determinar la confiabilidad del monitoreo, dado que la evaluación científica de los resultados del monitoreo es realizada a través de los datos analíticos que contienen el error.

# ¿Pueden las personas evitar errores?

- Los análisis de calidad son realizados por humanos, quienes incurren siempre en errores. Las personas implican siempre el riesgo de cometer errores.
- Existen dos perspectivas diferentes con respecto a si el ser humano nace intrínsecamente bueno o malo.
- Los humanos poseen cinco sentidos, y utilizan especialmente el sentido de la vista durante los procedimientos analíticos.
- A menudo, los números escritos en anotaciones manuales pueden ser confundidos.
- El personal de laboratorio debe lidiar con instrumentos difíciles de operar.

# Cómo minimizar la incidencia de errores

- **Conocer la escala de los resultados analíticos (monitorear según los Máx. y Mín. y las concentraciones de contaminantes en recursos naturales como aguas de río, suelo, etc.).**
- **Mantener siempre cierta desconfianza ante los resultados de los análisis.**
- **Prestar atención ante resultados diferentes (color de las muestras y reacciones químicas).**
- **Instalar correctamente el instrumental analítico.**
- **Verificar la inclinación de la curva de calibración para cada parámetro.**
- **Confirmar la existencia de errores de transcripción en las notas de campo.**
- **Verificar la condición de cada instrumento analítico.**

# Valores Promedio y Desviación Estándar

Precision measures the variation among measurements and may be expressed in different terms.

Standard Deviation(s):

$$s = \sqrt{E(x - \bar{X})^2 / n - 1}$$

E = sum

x = measurements

$\bar{x}$  = mean

n = number of measurements

Relative Standard Deviation (RSD):

- Calculate the mean ( $\bar{x}$ ).
- Calculate the standard deviation (s).
- Calculate the coefficient of variant (CV).  
CV = standard deviation(s)/mean ( $\bar{x}$ ).
- Calculate the Relative Standard Deviation (RSD).

$$RSD = CV \times 100$$

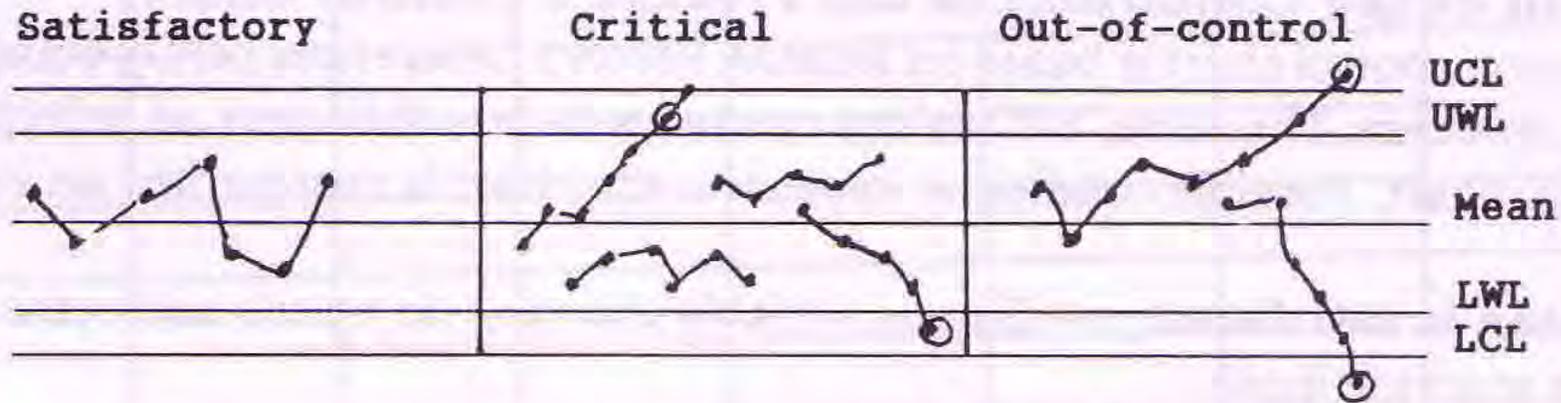
Relative Percent Difference (RPD): RPD is the difference between the duplicate values divided by the average of the duplicate values and multiplied by 100.

$$RPD = [(A - B)/(A + B/2)] \times 100$$

or shortly

$$RPD = [(A - B)/(A + B)] \times 200$$

# Tabla de Control X-R



- Satisfactory** - Data is variable showing no trends and remaining within the warning limits
- Critical** - Any point outside the Upper and Lower Warning Limits (UWL and LWL)  
 Seven (7) successive points in the same direction causing either an upward or downward trends  
 Ten (10) successive points on the same side of the average value of the chart
- Out-of-Control** - Any points outside the Upper and Lower Control Limits (UCL, LCL)

# Clasificación de Errores

- 1. Errores Constantes
  - (a) Error Sistemático: Error causado por defectos del instrumento y del método analítico.
  - (b) Error Humano: Error causado por exceso/falta de estimación en la demarcación del área/escala debido a la práctica habitual del personal de laboratorio.
  - Si puede encontrarse la causa, el error constante puede ser algunas veces compensado dado que posee una relación y magnitud constantes en el análisis. Sin embargo, cuando los valores analizados son afectados por interferencia cromática de sustancias concomitantes, es difícil de compensar usando una ecuación simple.
- 2. Errores Graves
  - El error grave se define como el error causado por falta de atención, como errores en la unidad, *lapsus calami*, etc, y es posible que se encuentre por consecución del procedimiento analítico y resultados de cálculo.
- 3. Errores Accidentales
  - Aparte de errores graves y constantes, los errores pueden ocurrir accidentalmente. El error accidental se define como errores causados por diversos factores desconocidos y es muy difícil de evitar, inclusive si el instrumental es sumamente sensible y los analistas prestan atención al procedimiento de análisis. Tales errores pueden utilizarse para el análisis estadístico.

# MRE COMERCIALMENTE DISPONIBLE EN JAPÓN

No.	MRE	Contenido	Parámetros	Proveedor
11	Polvo de carne de pescado seco	20 g	TB T, TPT	Instituto Ambiental Nacional de Japón
12	Sedimentos marinos	30 g	TB T, TPT	Idem
1939 a	Bifenilos policlorados en Sedimentos de Río A	50 g	PCB	Oficina de Tecnología Estándar de EU
1941 a	Orgánicos en Sedimentos marinos	50 g	PCB, HAP, Oránicos Cloro Plaguicidas	Idem
1944	Sedimentos de la Vía navegable New York - New Jersey	50 g	PCB, HAP	Idem
1974 a	Orgánicos en tejido de mejillón (congelado)	3 piezas	PCB, HAP, Oránicos Cloro Plaguicidas	Idem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60 g	DBD, DBF, co PCB	Sociedad Japonesa para la Química Analítica
JSAC 0421, JSAC 0.422	cenizas volátiles	50 g	DBD, DBF, co PCB	Idem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60 g	Simarina, Dildline	Idem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento de río	60 g	DBD, DBF, co PCB	Idem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento marino	60 g	DBD, DBF, co PCB	Idem

# Gestión de Control de Errores

- A menudo ocurren errores por inconsistencias del papeleo que consisten principalmente en la mezcla de muestras y errores en el registro y los cálculos. Entre ellos, la falta de atención se atribuye principalmente a la presencia de errores, pero no tiene sentido magnificar la falta de atención.
- Lo más importante es establecer un sistema que sea efectivo para la prevención automática de errores con el menor trabajo posible. Para minimizar los errores de transcripción, es necesario planear el evitar la transcripción.
- Asimismo, para evitar errores de cálculo es indispensable reflexionar o explicar el proceso de cálculo y ecuaciones para hacerlo comprensible.
- También deben prepararse formatos de informes (planillas electrónicas) para evitar la generación de equivocaciones.

# Acondicionamiento del Instrumental Analítico

- El equipo analítico utilizado debería ser acondicionado para permitir el análisis de muestras con la sensibilidad requerida por cada método analítico. Al mismo tiempo, es necesario confirmar situaciones en donde exista o no interferencia cromática y efectos de matriz que puedan causar errores analíticos, y confirmar si es posible o no ajustarlos o evitarlos.
- También debería confirmarse la confiabilidad, así como la sensibilidad, la selectividad, la linealidad y la estabilidad del instrumental.

# Verificación del desempeño del espectrofotómetro VIS/UV

- Los espectrofotómetros deberían retener su precisión de longitud de onda durante la vida operativa del instrumento bajo condiciones normales. Para confirmar el desempeño del espectrofotómetro, la precisión de la longitud de onda debe verificarse periódicamente de la siguiente manera (por uno de los métodos):

## **(1) Chequeo de calibración de la longitud de onda**

Pueden producirse buenos resultados al medir la capacidad de absorción de una solución de cloruro de cobalto (22 a 23g de  $\text{CoCl}_2$  disolver y diluir a 1 L con 1% de solución de HCL) en longitudes de onda de 500, 505, 510, 515 y 520 nm. El chequeo de calibración de la longitud de onda es satisfactorio cuando la máxima capacidad de absorción ocurre entre 505 y 515 nm.

## **(2) Chequeo de linealidad**

El chequeo de linealidad de cada instrumento se realiza por la medición de la capacidad de absorción a 510 nm del stock y la solución diluida del cloruro de cobalto 1:1. La capacidad de absorción de la solución diluida 1:1 debería ser la mitad del valor del stock en el funcionamiento correcto.

# Verificación del desempeño y calibración de la balanza

- Las balanzas son instrumentos muy delicados. El uso adecuado y el cuidado de las balanzas resulta imperativo. Deben seguirse las siguientes reglas para proteger y mantener este importante equipo del laboratorio en excelentes condiciones.
- Las balanzas deben estar ubicadas sobre una mesa pesada, anti movimiento, en una área adecuada de trabajo y con un armario para los accesorios de la balanza. Deben ubicarse lejos de las áreas de tránsito y protegerse de corrientes de aire bruscas y cambios en la humedad.
- Es necesario mantener un desecador en el interior de la balanza para protegerla de la humedad.
- La temperatura debe ser temperatura ambiente.
- Deben tomarse precauciones especiales para evitar el derrame de químicos sobre el plato o dentro de la balanza.
- Es necesario asegurarse de que la balanza esté nivelada y debe ajustarse la balanza a cero antes de su uso.
- Cuando la balanza no está en uso, debe levantarse el balancín, volverse los pesos al balancín, quitarse los objetos del plato y cerrar el compartimiento de pesaje.

# Cuatro grados diferentes de Aguas de Laboratorio (ASTM)

<b>Grado de Agua</b>	<b>Sólidos Totales Máximos (mg/l)</b>	<b>Electroconductividad Máxima (uS/cm)</b>	<b>pH</b>
<b>Tipo I</b>	<b>0,1</b>	<b>0,06</b>	<b>-</b>
<b>Tipo II</b>	<b>1,0</b>	<b>1,00</b>	<b>-</b>
<b>Tipo III</b>	<b>1,0</b>	<b>1,00</b>	<b>6.2 -7.0</b>
<b>Tipo IV</b>	<b>2,0</b>	<b>5,00</b>	<b>5.0 - 8.0</b>

# Grado de Agua de Reactivo utilizada en el Laboratorio

- **Tipo I** : el agua no tiene una concentración detectable de los compuestos o elementos a analizar en el límite de detección (LDI) del método analítico. El Tipo I de agua en los métodos de prueba requiere interferencia y desvíos mínimos, y máxima precisión.
- **Tipo II**: se pretende proveer al usuario agua en la cual la presencia de bacterias pueda tolerarse. Se usa para preparar reactivos, colorantes o tintes.
- **Tipo III**: el agua puede utilizarse para lavado de material de vidrio, enjuague preliminar de material de vidrio y como agua de alimentación para la producción de agua de grado de calidad superior.
- **Tipo IV**: el agua se utiliza para otros propósitos no incluidos en los Tipos I, II y III.

# Material Estándar (Solución)

- Es recomendable utilizar material estándar (solución) cuando sea posible, para asegurar la fiabilidad, dado que el valor analizado se obtiene en base a la concentración. Si resulta imposible obtener un material estándar, es necesario sustituirlo utilizando reactivos de alto grado con una calidad de más de 98% de pureza para análisis.
- Se debe registrar información detallada de la solución; como el nombre del proveedor, el lote, la fuente, el método de acondicionamiento y la fecha de elaboración del material estándar. Cuando se almacena la solución estándar, es indispensable anotar la fecha de vencimiento y confirmar el cambio de concentración antes del uso.

# Muestras Duplicadas

- Para mantener la fiabilidad integral del muestreo, de los procedimientos de pre-tratamiento y del análisis utilizando el instrumento, deberán analizarse más de dos muestras preparadas bajo las mismas condiciones. Este análisis se denomina “Análisis Doble”.
- La frecuencia recomendable del análisis doble es de una vez cada 10 muestras. Es necesario confirmar que la diferencia entre los valores de más de dos muestras analizadas sea menor a 30% en comparación con el valor promedio de los resultados de análisis.
- En el caso de que aparezcan valores elevados, deberá realizarse la medición nuevamente luego de eliminar las causas.

# Gestión de Valores Faltantes/Anormales

- Cuando se encuentran casos insatisfactorios, tales como valores elevados del test de blancos funcional, una gran diferencia entre los valores del análisis doble y valores anormales en los tests de blancos de trayectoria, debe realizarse la medición nuevamente ya que los datos de análisis se consideran poco fiables y ausentes.
- La re-medicación no implica sólo mano de obra, tiempo y gastos, sino que también dificulta el análisis y afecta la evaluación de la toda la investigación debido a los diferentes períodos de muestreo. Por lo tanto, resulta esencial verificar con antelación y prestar atención al surgimiento de valores anormales y faltantes.
- Asimismo, si se obtienen valores anormales y ausentes, es necesario examinar en forma suficiente el proceso de su surgimiento y registrarlos para evitar que vuelvan a ocurrir.

# REGISTRO DE LA OPERACIÓN

- (1) **Metodología de Muestreo, Almacenamiento y Transporte de Muestras.**
  - ▪ Identificación, ajuste y operación de los instrumentos y los materiales de vidrio.
  - ▪ Condición de las muestras (método de muestreo, ubicaciones de muestreo, fecha de muestreo, etc)
  - ▪ Condiciones Climáticas
  - ▪ Condición del manejo y almacenamiento de los recipientes de muestreo, etc.
  - ▪ Método de transporte
- (2) **Información Relacionada a las Muestras**
  - ▪ Calidad de agua: pH, concentración de contaminantes orgánicos, SS, etc.
  - ▪ Sedimento: vista externa, olor, contenido de agua, pérdida de ignición, etc.
  - ▪ Muestras biológicas: especies, condición de crecimiento, contenido de lípidos, etc.
- (3) **Método y condición relativa al acondicionamiento de muestras.**
  - ▪ Calidad de aguas: con o sin filtración y su método, etc.
  - ▪ Sedimentos: con o sin eliminación de agua de porosidad y su método , etc.
  - ▪ Muestras Biológicas: posición de muestreo y su método, etc.
- (4) **Metodología de Pre-Tratamiento**
  - ▪ Modificaciones, cambios para mejorar, factor de mejoramiento, entre otros.
  - ▪ Otros puntos a señalar.
- (5) **Registros con respecto a las condiciones funcionales y calibración del instrumento**
  - ▪ Proveedores del equipo, número de producto, condición de rendimiento, etc.
  - ▪ Registro de funcionamiento y mantenimiento.
- (6) **Diversos tipos de valores obtenidos en el curso del análisis.**
  - ▪ Tamaño de la muestra para los procedimientos analíticos, cantidad de extracción, nivel de condensación, etc.
  - ▪ Establecimiento de las condiciones adecuadas para cada instrumento, etc.

# INFORMES SOBRE EL CONTROL DE LA CALIDAD

- (1) Identificación de la muestra, incluyendo la toma de muestras, transporte y almacenamiento.
- (2) Procedimientos analíticos tales como la fecha de análisis, número de método analítico utilizado, condición de pre-tratamiento, datos brutos generados, proceso de cálculo, calibración/estandarización/frecuencia analítica, datos corregidos/informados y nombres del personal de análisis.
- (3) Determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI).
- (4) Determinación del Límite de Detección del Método (LDM).
- (5) Determinación del Límite de Detección en el análisis de la muestra
- (6) Preparación de muestras de verificación del control de calidad, requisitos del control de calidad, verificaciones de rutina relativas al análisis, tales como el test de blancos funcional, análisis doble, test de blancos de trayectoria, pruebas para el rango de recuperación adicional, validación/reducción de datos, entre otros.
- (7) Otros (preparación de reactivos, estándares, documentación de datos electrónicos).

# Inventario del Equipo Analítico

- (1) En base al inventario preparado, los instrumentos principales adecuadamente equipados deberían ser enumerados en una base de datos en cada laboratorio.
- (2) Los instrumentos principales deben ser agrupados de acuerdo a la aplicación y tipo de instrumento.
- (3) El inventario oficial consiste en: nombre del instrumento, número/nombre de modelo, nombre del fabricante, parámetro objetivo y de aplicación, tipo de mantenimiento, condición operacional actual, prioridad de reparación, personal a cargo de las operaciones y del mantenimiento, etc.
- (4) Las condiciones operacionales pueden ser clasificadas dentro de las siguientes cuatro categorías: en buena condición y uso frecuente, sin problemas y de posible utilización, necesidad de reemplazar partes funcionales del sistema o a ser reparado y completamente averiado o sin uso.

# El Equipamiento y su Software

- El equipamiento y el software utilizados para el muestreo, la calibración y el testeo, deben ser capaces de lograr la exactitud necesaria y cumplir con las especificaciones requeridas por las pruebas y calibraciones utilizadas.
- Se establecerán programadores de calibración para cantidades clave o valores de los instrumentos donde estas propiedades tienen un efecto significativo en los resultados.
- Antes de ser puesto en funcionamiento, el equipo será calibrado o verificado para establecer que cumple con las exigencias de especificación del laboratorio y con la especificación estándar relevante.

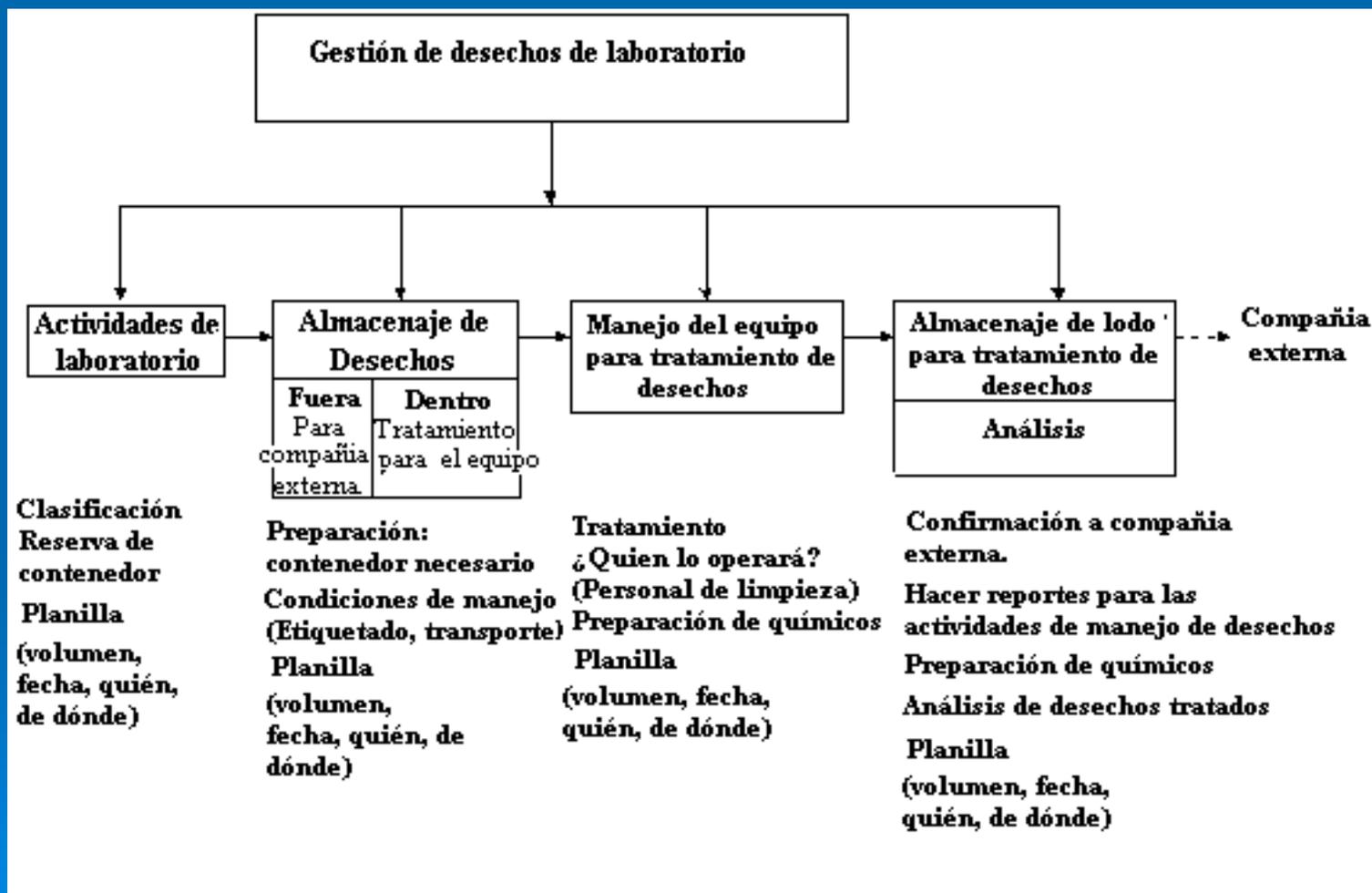


# Personal de Laboratorio a cargo de la Operación y Mantenimiento

- El equipo debe ser operado por personal autorizado.
- El personal responsable debe cuidar del equipo analítico constantemente e informar periódicamente la condición del mismo al director.
- Todos los datos de control y tareas de reparación deben ser registrados en planilla. Y la reserva de piezas de repuesto y prescindibles debería ser registrada siempre en acta.
- Es recomendable considerar la condición de ajuste del equipo analítico. Si se encuentra un ajuste inadecuado, es necesario mejorar dicha condición.
- El manual instructivo para el uso y mantenimiento del equipo debe estar disponible para el personal de laboratorio correspondiente.

# **3. Manejo de los Desechos de Laboratorio**

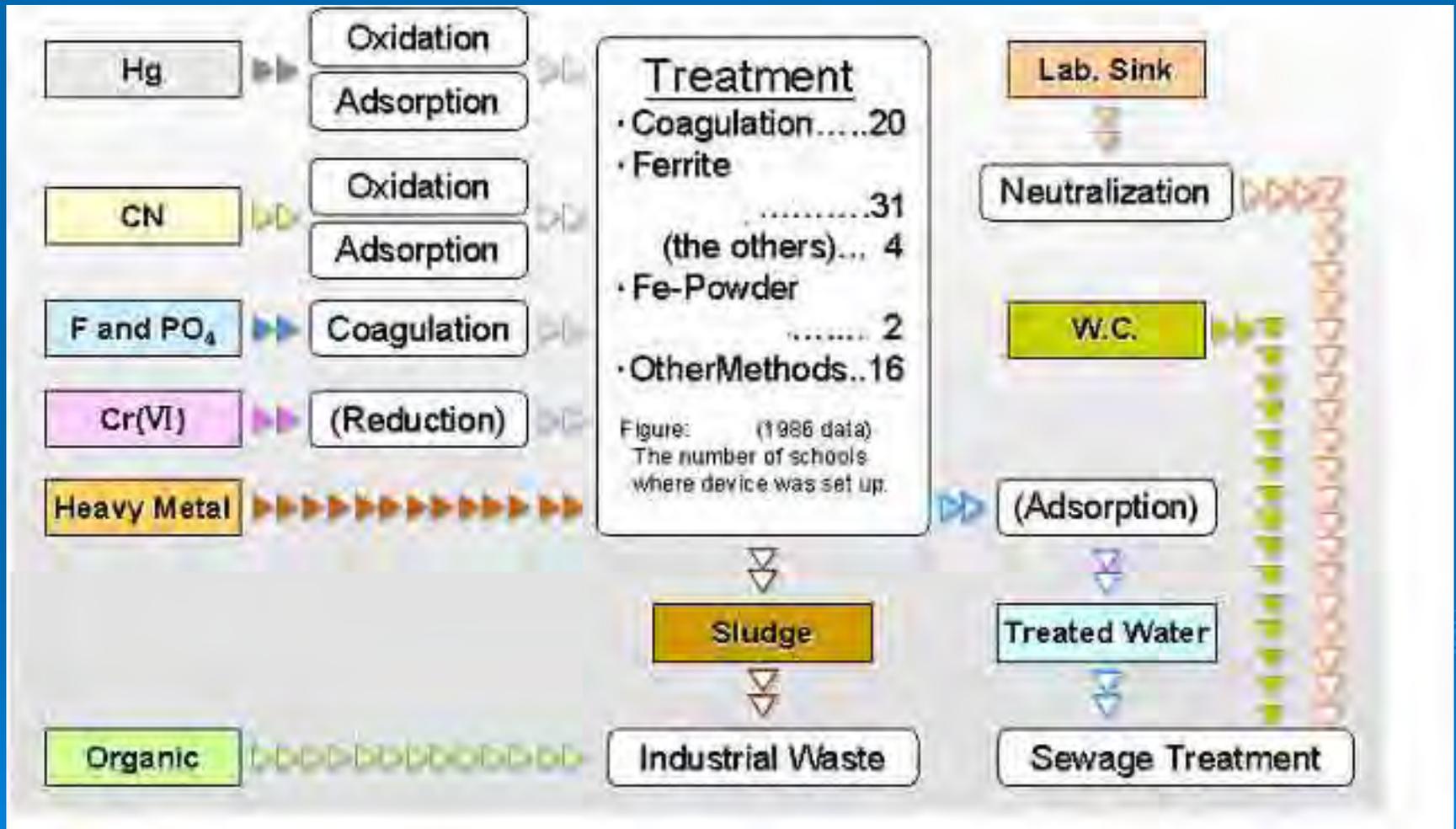
# Sistema completo para la gestión de desechos de laboratorio



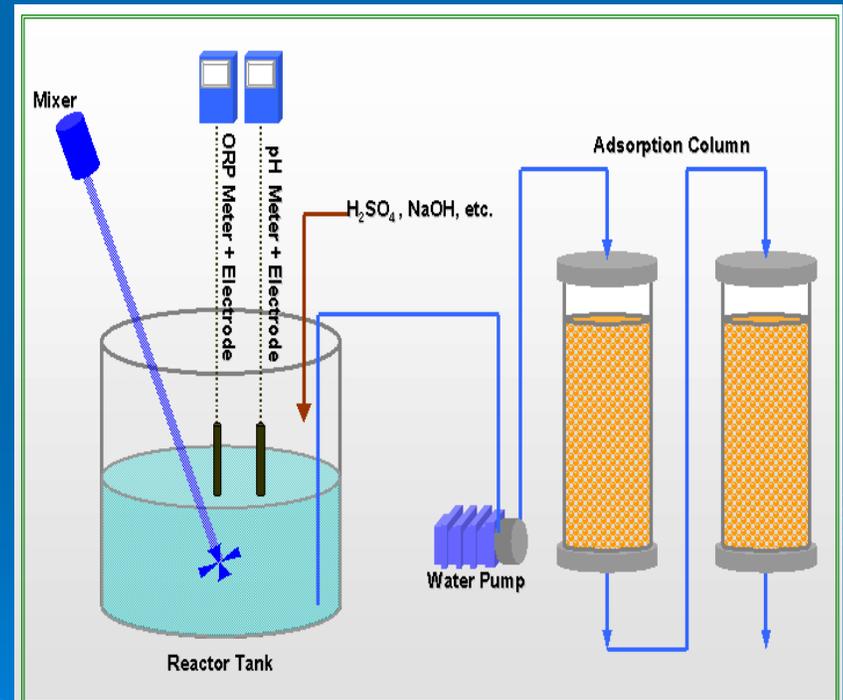
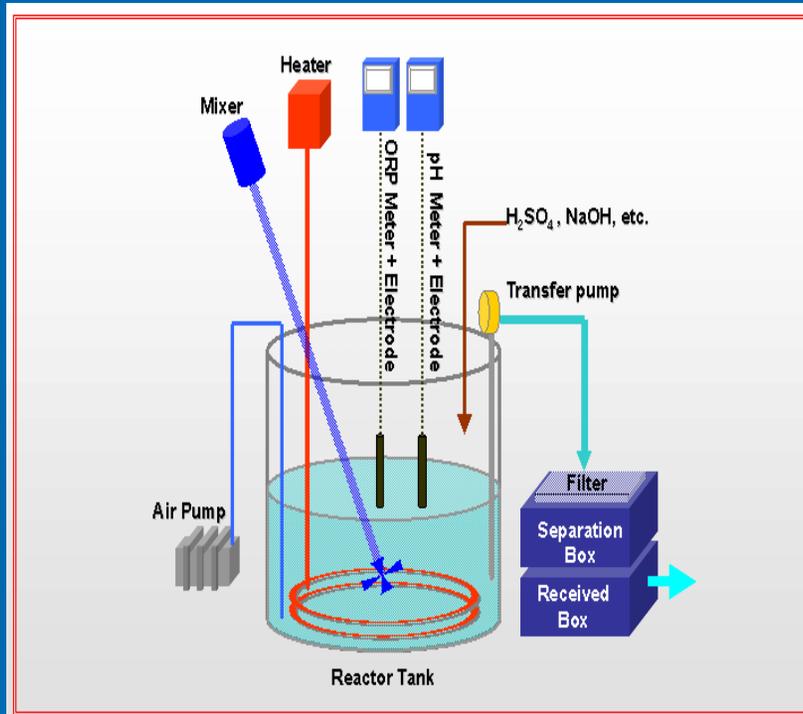
# Procedimiento para la Recolección de Desechos

- La recolección de desechos líquidos debe ser implementada a través de la categorización de los desechos producidos por los laboratorios ambientales.
- En la práctica, la recolección de desechos se transporta en contenedores con los siguientes requisitos:
  - (1) Contenedor plástico resistente a la corrosión.
  - (2) El volumen del contenedor debe ser conforme a la categoría del desecho.
  - (3) El contenedor debe ser seguro.
  - (4) Etiquetado correspondiente a la categoría del desecho.
  - (5) Debe incluir instrucciones para el almacenaje o sobre cada categoría de desecho. Por ejemplo: “guardar a pH menor a 7”, etc.

# Selección de Métodos de Tratamiento



# Estilo Básico de Dispositivo para Tratamiento



# Descarga de Desechos Tratados



**It's important to Check Discharge Water**

# Minimización de Desechos

- (1) Consideración del volumen de muestra
- (2) Tratamiento para reducir peligros.
- (3) Sustituciones de materiales menos riesgosos.
- (4) Cambios de procedimiento para minimizar la generación.
- (5) Prácticas mejoradas de gestión de laboratorio.

# 4. Puntos Clave Analíticos para Parámetros Básicos

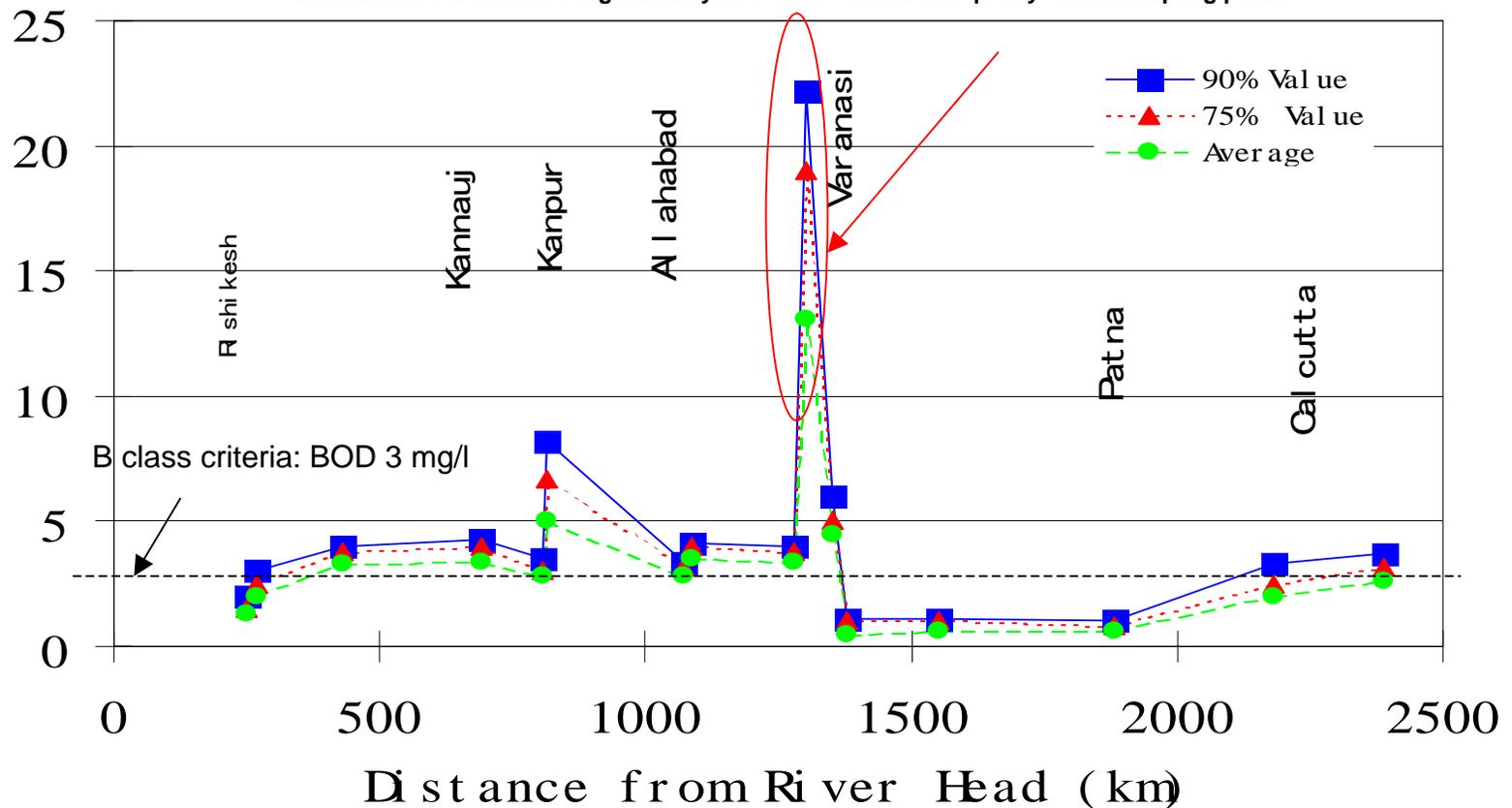
# Evaluación de Datos

- 1. Comprender el Verdadero Significado de los Parámetros Básicos
- 2. Análisis Estadísticos
  - 2.1 Media, Datos Mínimos, Máximos
  - 2.2 Valor Percentil
- 3. Comparación de Datos
  - 3.1 Estándares Ambientales
  - 3.2 Distribución Normal en la Medición (incluyendo datos de otros países)
  - 3.3 Verificar Correlación entre Parámetros
- 4. Presentación Gráfica
  - 4.1 Cambio Longitudinal en la Calidad de Aguas en Ríos
  - 4.2 Cambios Anuales, Mensuales en los Puntos de Monitoreo.
- 5. Fuentes de Contaminación
  - 5.1 Inventario de Fuentes de Contaminación
  - 5.2 Distribución de las Fuentes de Contaminación en cuanto a los Puntos de Monitoreo
- 6. Estudios de Simulación
  - 6.1 Cálculo de Cargas de Contaminación
  - 6.2 Predicción Futura sobre Calidad de Aguas

# CALIDAD DE AGUA DE RÍO EXISTENTE RÍO GANGA PRINCIPAL - ORIGEN A CALCUTA -

BOD ( mg/ l )

The sampling point is immediately after Varuna river, which is highly polluted by domestic wastewater. Varuna River significantly affects the river water quality of the sampling point.



# Significado de los Valores de DBO

- El DBO representa el oxígeno disuelto que será consumido por organismos aeróbicos en agua.
- Se expresa por la cantidad de oxígeno disuelto consumido a 20°C durante 5 días luego de que la muestra ha sido tratada.
- El DBO es uno de los parámetros mas importantes utilizados en la evaluación de la contaminación orgánica de calidad de aguas en ríos.
- Para mantener el efecto de auto purificación en el curso del río, es necesario que se mantenga 4 – 5 mg/l de DBO.

# Significado de los valores de pH

- (1) el pH es la medida que determina la acidez del agua.
- (2)  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$   
donde  $a_{\text{H}}$  es la “actividad” de los hidrogeniones en la solución. Por lo que el pH es simplemente una medida de los iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ; protones)
- En cierto modo, todo lo que los acuaristas deben saber es que el pH es una medida de los iones hidrógeno en solución y que la escala es logarítmica. Un punto de pH significa una concentración diez veces mayor o menor que la anterior o posterior en la escala. Podemos decir entonces que un pH 5 es 100 veces más ácido que uno de 7 (neutro).
- El centímetro es una unidad de medida. El gramo es una unidad de peso. De la misma forma, el pH es la unidad de medida que utilizamos para determinar cuanto ácido libre o activo hay en una sustancia. La escala de pH va de 0 a 14. Un pH de 0 indica una actividad ácida extremadamente elevada; un pH de 14 indica una actividad ácida extremadamente baja. En medio de estos dos extremos encontramos el pH 7. Ese es el pH del agua pura.

# Significado de los Coliformes Fecales

- Las bacterias coliformes no poseen solamente origen natural sino también origen animal.
- Para evaluar la condición higiénica, es necesario analizar el número de coliformes fecales, así como el número de coliformes totales.
- El grupo de coliformes fecales pertenece a los géneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Citrobacter* etc.
- Dentro del grupo de coliformes, el género *Escherichia* es específico de origen de materia fecal.
- El *E. coli* es sumamente difícil de analizar completamente.

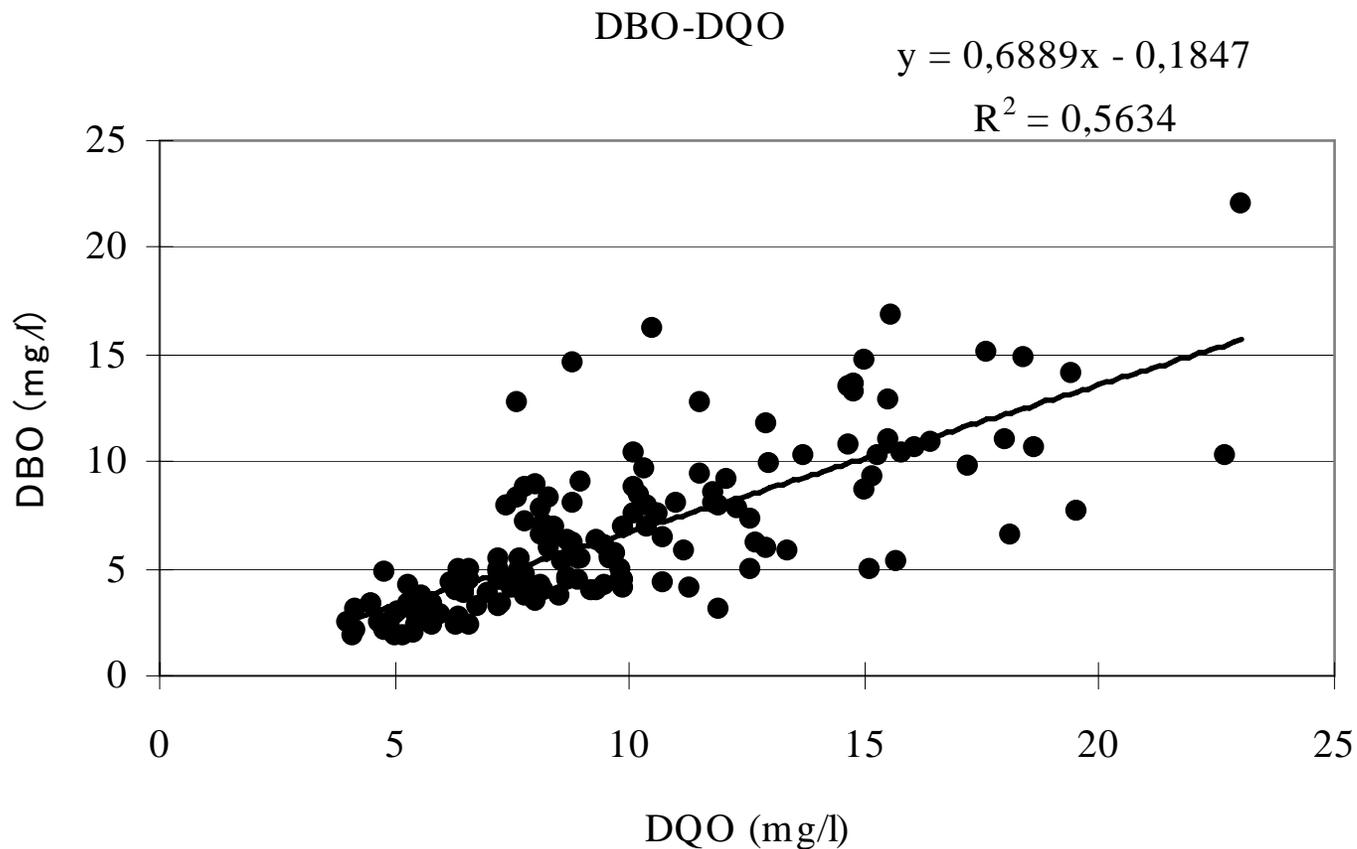
# Información Básica sobre Contaminación Bacteriana

- 1.** Las bacterias coliformes se utilizan como índice de calidad higiénica del agua para diversos usos y para varios tipos de alimentos. Aproximadamente un cuarto de 100-150 gramos de heces producidas por persona diariamente constituyen células bacteriales.
- 2.** Se ha reportado que los organismos coliformes producen una salida de 300 mil millones per cápita por día. Asimismo, en Japón se puede encontrar un contenido de  $100 \times 10^9$  MPN/100ml de bacterias coliformes en aguas residuales domésticas.
- 3.** Las bacterias intestinales mueren dependiendo del proceso de flujo en una corriente. En el caso de condiciones meteorológicas cálidas, 90% de los organismos coliformes mueren en dos días y el 99% de los organismos mueren en cinco días.
- 4.** El número de coliformes varía dependiendo de la contaminación orgánica del río.

# Correlación entre Parámetros Básicos

- Existe cierta correlación entre los parámetros básicos centrados en la contaminación orgánica del agua de río.
- Los parámetros básicos de polución orgánica, tales como DBO, DQO, el número de coliformes, electroconductividad, deben ser analizados con precisión para la evaluación del grado de contaminación del agua de río.
- Los valores de DBO, DQO, el número de coliformes,  $\text{NH}_3\text{-N}$  y electroconductividad se presentan bajos en los sectores limpios de un río, mientras que el valor de OD es elevado.
- Por otra parte, los parámetros mencionados anteriormente indican una tendencia opuesta en la sección del río que se encuentra contaminada.
- La correlación entre los parámetros básicos puede ser utilizada para el control de la calidad de los datos de análisis en varios sentidos.

# Correlación entre DBO y DQO (Río Ayase en Tokio)



# Requerimientos generales para análisis de pH

- Para lograr una mejor precisión, el pHmetro debe ser calibrado utilizando una solución estándar cuyo valor se acerque a la de la solución a analizar. Sin embargo, calibrar con una solución estándar de pH = 6.86 constituye una buena opción cuando las soluciones a analizar cubren un amplio rango de valores de pH.
- El pHmetro debe ser calibrado de la siguiente manera:
  - 1. Lavar el electrodo con agua destilada (o desionizada) y dejar secar.
  - 2. Colocar el electrodo en la solución buffer estándar de pH.
  - 3. Ajustar la temperatura del pHmetro acorde a la temperatura de la solución estándar.
  - 4. Encender el pHmetro y poner en “operar” (operate).
  - 5. Ajustar el pHmetro al valor de pH del estándar utilizando el control “calibrar” (calibrate). El phmetro está ahora calibrado.
  - 6. Poner el pHmetro en “espera” (standby).
  - 7. Remover el electrodo del estándar y lavar con agua destilada.
- - Procedimiento de medición de pH
- Una vez que el pHmetro está calibrado, el procedimiento de medida implica sencillamente:
  - 1. Lavar el electrodo o electrodos con agua destilada y secar.
  - 2. Introducir los electrodos en la solución de análisis.
  - 3. Ajustar la temperatura del pHmetro a la temperatura de la solución a analizar.
  - 4. Colocar el pHmetro en "operar" (operate).
  - 5. Leer el pH de la solución directamente del pHmetro.
  - 6. Cambiar la posición del pHmetro a “espera” (standby)
  - 7. Remover los electrodos de la solución y lavar con agua destilada.

# Requerimientos Generales para Análisis de DBO

- Los análisis de DBO deben ser realizados inmediatamente después del muestreo. Cuando no es posible realizar el análisis en forma inmediata, es necesario preservar la muestra en refrigerador y realizar el test tan pronto como sea posible.
- El análisis de DBO generalmente incluye errores debido a lo delicado del proceso analítico, las características del análisis biológico, la contaminación de la cristalería y demás.
- Debe prestarse suma atención a la existencia de burbujes de aire en la botella de muestreo que puedan afectar el análisis, provocando errores en la estimación de la medida. Por lo tanto, es necesario utilizar un sifón para la operación de llenado de la botella.

**¡¡MUCHÍSIMAS GRACIAS!!**

***ANEXO (12)***

AGENCIA DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL DEL JAPÓN (JICA)

MINISTERIO DE VIVIENDA, ORDENAMIENTO TERRITORIAL Y  
MEDIO AMBIENTE

**PROYECTO SOBRE EL FORTALECIMIENTO DE LA  
CAPACIDAD DE GESTIÓN DE CALIDAD DE AGUA EN  
MONTEVIDEO Y ÁREA METROPOLITANA**

**PERFIL SOBRE EL SISTEMA DE CONTROL DE  
CALIDAD PARA DATOS DE MONITOREO  
AMBIENTAL EN JAPÓN**

**MANUAL**

**Agosto 2006**

**CTI ENGINEERING INTERNATIONAL CO., LTD.**

**PERFIL DEL SISTEMA DE CONTROL DE CALIDAD PARA DATOS DE  
MONITOREO AMBIENTAL UTILIZADO EN JAPÓN**

**ÍNDICE**

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> -----	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REQUISITOS GENERALES DEL SISTEMA DE CONTROL DE CALIDAD</b> -----	<b>1</b>
2.1	Gestión del Control de Exactitud-----	1
2.2	Gestión del Control de Precisión-----	2
2.3	Gestión del Control de Límite de Detección -----	4
2.4	Prueba de Competencia-----	5
2.5	Gestión de Control de Errores -----	6
<b>3.</b>	<b>EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL EQUIPO ANALÍTICO, FUNCIONAMIENTO Y MANTENIMIENTO</b> -----	<b>6</b>
3.1	Acondicionamiento del Instrumental Analítico -----	6
3.2	Límite de Detección Instrumental (LDI)-----	6
3.3	Funcionamiento y Mantenimiento del Instrumental Analítico -----	7
<b>4.</b>	<b>GESTIÓN DE FIABILIDAD PARA RESULTADOS ANALÍTICOS</b> -----	<b>7</b>
4.1	Material Estándar (Soluciones)-----	7
4.2	Materiales Estándar Internos, Material Sustituto -----	7
4.3	Preparación de la Curva de Calibración y Confirmación de la Linealidad -----	7
4.4	Test de Blancos Funcionales-----	8
4.5	Límite de Detección del Método (LDM)-----	9
4.6	Límite de Cualificación del Método (LCM)-----	10
4.7	Prueba de Rango de Adición y Recuperación -----	11
4.8	Estabilidad del Instrumento-----	11
4.9	Muestras Duplicadas-----	11
4.10	Test de Blancos de Trayectoria -----	11
<b>5.</b>	<b>GESTIÓN Y EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS</b> -----	<b>12</b>
5.1	Gestión de Valores Anormales/Faltantes -----	12
5.2	Registro de la Operación -----	12
<b>6.</b>	<b>INFORMES SOBRE EL CONTROL DE LA CALIDAD</b> -----	<b>13</b>

**Referencia**

## **ANEXO**

## **1. INTRODUCCIÓN**

Cuando se interpreta extensamente el control de precisión se presenta la información adecuada para comprender la tendencia de cambio de la concentración de los contaminantes en el medio ambiente, por lo que es necesario considerar lo siguiente:

- (1) ¿Los puntos de monitoreo son los adecuados?
- (2) ¿El método de análisis es el conveniente?
- (3) ¿La precisión que se pretende es la correcta?
- (4) ¿Se ha mantenido bien el método de control de precisión?
- (5) ¿Los métodos de muestreo y su cantidad son los apropiados?

El control de precisión se define como la gestión de los procedimientos analíticos que utilizan varios métodos incluyendo el análisis estadístico a los efectos de informar siempre los resultados de análisis obtenidos de los datos analíticos con precisión y exactitud. Consiste en una secuencia de operaciones de trabajo que apuntan a lo siguiente: (i) conocer el tipo y magnitud de error en el análisis; (ii) evaluar si el error es admisible o no; (iii) buscar la causa en caso de que sea inadmisibles; (iv) realizar mejoras eliminando la causa del procedimiento analítico; (v) investigar sobre las medidas de recuperación introduciendo tecnología más precisa; y, (vi) preparar rutinariamente los documentos que contienen los procedimientos para mantener la confiabilidad. El término precisión implica en qué medida los datos analíticos corresponden a los valores reales y la precisión se utiliza para determinar el grado de desviación obtenido por análisis de repetición. Ambos son utilizados en forma distintiva. Cuando se aseguran la precisión y exactitud descritas en un rango extenso, el método analítico se considera fiable. Para un estudio de monitoreo, es necesario analizar cantidades extremadamente pequeñas de los contenidos en muestras complejas, tales como el agua ambiental y los sedimentos en un rango extenso, manteniendo la confiabilidad. En un monitoreo de rango extenso, la posibilidad de fluctuación de precisión y exactitud se torna más elevada debido al cambio de diversos factores, tales como la renovación de los instrumentos analíticos y la sustitución del personal de laboratorio. Mantener adecuadamente el control de precisión es un punto esencial para determinar la confiabilidad del monitoreo, dado que la evaluación científica de los resultados del monitoreo es realizada a través de los datos analíticos que contienen el error.

## **2. REQUISITOS GENERALES DEL SISTEMA DE CONTROL DE PRECISIÓN**

### **2.1 Gestión del control de exactitud**

- (1) Valor promedio y desviación estándar

El grado de desviación en base a mediciones realizadas reiteradamente se denomina precisión y es posible indicarlo utilizando el valor de las desviaciones promedio y estándar. En general, la distribución de los valores reiterados medidos se considera una distribución normal del valor medio. En el grupo de distribución normal, aproximadamente dos tercios de todos los valores medidos se distribuyen en el rango desde el valor medio a ambos lados de los puntos de inflexión. La distancia del valor medio al punto de inflexión se denomina desviación estándar y puede denominarse

medición de alta precisión, dado que la desviación estándar es menor. Las concentraciones analizadas indican diversos valores en cada muestra; por lo tanto, existen varios casos que revelan métodos inutilizables que utilizan la desviación estándar como el valor medio e índice de precisión. Generalmente, la **relación** del valor medio con la desviación estándar, a saber, el coeficiente de variación (CV%) se utiliza en varios casos.

(2) Muestras para la gestión del control de precisión

En materia de análisis ambientales, a menudo la precisión se gestiona a través de valores del coeficiente de variación (CV%) que se obtienen mediante diversos análisis de muestras. Sin embargo, los resultados se utilizan solamente para el índice de precisión en cuanto a los valores diarios de análisis, por lo tanto, la precisión de la fluctuación continua de los resultados de los análisis y el valor medio necesario para el monitoreo a largo plazo no están asegurados. Asimismo, aún en los casos en que se gestionan los valores medios y las desviaciones estándar obtenidas por análisis de la solución estándar, es imposible evaluar el error que proviene de la diferencia en la constitución de la matriz entre la solución estándar y las muestras. Por consiguiente, es idealmente conveniente analizar simultáneamente la muestra usada para el control de precisión con propiedades equivalentes a las muestras reales. Antes de comenzar con el monitoreo, es recomendable guardar y almacenar las muestras homogeneizadas obtenidas en el sitio de monitoreo como la muestra para el control de precisión.

(3) Método de la Tabla de Control x-R

La tabla de control x-R se prepara trazando los valores medios y las diferencias obtenidas al analizar las muestras dos (2) veces para el control de precisión utilizando el mismo método al mismo tiempo con una serie de análisis reales de muestras. La fluctuación del valor medio refleja factores como el cambio de la solución estándar, la contaminación del instrumento y los reactivos, el cambio de sensibilidad de los instrumentos de medición y la renovación de la técnica de medición; mientras que la fluctuación de la diferencia refleja la precisión de la operación de análisis de **pipeteado** en el día, etc., y la estabilidad del equipo analítico, etc. Se denomina estado estable cuando el valor medio se establece por debajo en el rango, en donde x y R están fijos en este gráfico de control. En el gráfico de control, este estado estable debe controlarse dibujando dos (2) líneas de muestra de gestión en una posición igual a tres (3) veces la desviación estándar (se incluye más del 99% de muestras), y centrando los valores medios del valor promedio (x). Cuando los valores de análisis son más extensos dentro de la línea de límite, deberán considerarse ciertas condiciones en la serie de análisis. Por otro lado, cuando se obtienen valores desviados de este rango, es necesario tomar medidas ya se pueden haber dado ciertas condiciones anormales.

(4) Límite de precisión permisible

El antemencionado límite permisible se obtiene mediante el cálculo de los resultados de análisis para asegurar la precisión de los valores de análisis. Sin embargo, no guarda relación con el requisito sobre la disponibilidad de los datos. El error permisible en el monitoreo a largo plazo para contenidos **traza** de los contaminantes debe determinarse con el fin de identificar la fluctuación a largo plazo del contaminante en el medio ambiente. Asimismo, deben evitarse las mediciones altamente precisas innecesarias y los análisis de mayor precisión que el límite permisible.

## 2.2 Gestión de control de precisión

Es sumamente difícil identificar totalmente el valor real de concentración de los contaminantes en agua y sedimentos, incluso si el análisis es realizado cuidadosamente. La precisión se define como el grado de desviación del valor analizado en relación a los valores reales de las sustancias objetivo. La diferencia entre el valor real y el valor analizado se denomina error. Los errores se clasifican en los siguientes tres (3) tipos, según sus diversas causas:

- Errores constantes
  - (a) Error Sistemático: error causado por defectos del instrumento y del método analítico.
  - (b) Error Humano: Error causado por exceso/falta de estimación en la demarcación del área/escala debido a la práctica habitual del personal de laboratorio.

Si es posible identificar las causas, el error constante puede ser algunas veces compensado dado que mantiene una relación y magnitud constantes en el análisis. Sin embargo, cuando los valores analizados son afectados por interferencia cromática de sustancias concomitantes, es difícil de compensar usando una ecuación simple

- Errores graves

Los errores graves se definen como errores causados por falta de atención, como errores en la unidad, lapsus cálemi (errores mecánicos al escribir), etc, y es posible que se encuentren por la sucesión del procedimiento analítico y resultados de cálculo

- Errores accidentales

Aparte de los errores graves y constantes, los errores pueden ocurrir accidentalmente. Los errores accidentales se definen como errores causados por diversos factores desconocidos y son muy difíciles de evitar, incluso si el instrumental es sumamente sensible y los analistas prestan atención al procedimiento de análisis. Tales errores pueden utilizarse para el análisis estadístico.

### (1) Prueba de adición y recuperación

La prueba de adición y recuperación se define como el método utilizado por el cual una cantidad dada se agrega a la muestra analítica para confirmar si ha sido analizada en forma precisa o no. Por ejemplo, cuando se agregan 10 ng/g de HCB a la muestra de sedimento, en la cual la concentración de HCB (valor de análisis) es 10 ng/g y como valor de análisis se obtiene 19 ng/g, la tasa de recuperación de la muestra de sedimento se estima en 90%. Para obtener el rango de recuperación correcto, es fundamental que las sustancias objetivos puedan obtenerse como reactivos auténticos, y la adición se realiza bajo las condiciones reales de las sustancias objetivo. En base a la prueba de recuperación adicional es posible confirmar el error (error multiplicador) existente en proporción constante. Si la linealidad de la curva de calibración es confirmada con anterioridad, la prueba de adición y recuperación puede compensar tal error multiplicador.

### (2) Test de Blancos funcional.

Cuando las sustancias objetivos contaminan los instrumentos, el material de vidrio y los solventes, ocurren errores positivos. Si el procedimiento analítico ha sido realizado de forma correcta, el valor analizado tiene un error positivo constante en muchos casos. Esto puede ser compensado por el test de blancos funcional.

### (3) Material de Referencia Estándar (MRE)

El material estándar está destinado a utilizarse para el desarrollo y validación de los métodos analíticos para la determinación de cada parámetro. Actualmente, existen MRE con concentraciones válidas disponibles comercialmente en Japón (ver el Cuadro 2). Los MRE se preparan mediante un procedimiento por el cual muestras sólidas extraídas de varios ambientes se mezclan y son subdivididas luego de ser trituradas. Se determina la concentración válida mediante puntos de vista integrales utilizando valores promedios de análisis paralelos realizados por instituciones autorizadas o diversos laboratorios confiables según el método estándar ortodoxo, dado que sus contenidos absolutos son desconocidos.

Sin embargo, en el caso de los MRE, es poco probable que ciertos métodos puedan analizar de forma completa sus contenidos; por lo tanto, los valores válidos oscilan en un rango extenso en varios casos. Las muestras ambientales reales abarcan varios elementos tales como agua, suelo, aire, polvo, muestras biológicas, etc; por lo tanto, deben prepararse todos los tipos de MRE. Por otro lado, de hecho es imposible obtener MRE que tengan absolutamente las mismas características (matriz) que los analitos como sedimentos, dado que el tamaño del grano oscila significativamente de arena a arcilla. Por consiguiente, es recomendable considerar que es imposible calibrar instrumentos utilizando MRE. Los MRE no son versátiles, en consecuencia, cuando el personal de laboratorio toma turnos es recomendable que adopten la confirmación y gestión del control de precisión utilizado en la primera etapa de operación del análisis. Por ejemplo, cuando el gráfico de control x-R cambia ligeramente, es sumamente difícil distinguir si el cambio se deriva del procedimiento analítico o del deterioro de la solución estándar. Si se utilizan MRE, es sencillo distinguir ambas razones. El Instituto Ambiental Nacional del Japón comenzó a preparar y a enviar MRE a partir de 1980.

### 2.3 Gestión del control de límite de detección

Los métodos analíticos utilizados para el monitoreo a largo plazo de los contaminantes ambientales se establecen con el objetivo de obtener resultados de análisis con la suficiente precisión tal como está establecido, y se basan en el presupuesto de que el límite de detección del método analítico es suficientemente reducido. Sin embargo, a menudo resulta difícil detectar los parámetros objetivos dado que sus concentraciones son extremadamente bajas. El límite de detección se considera generalmente como cifras durante el tratamiento estadístico; por lo tanto, es probable que la fluctuación del límite de detección afecte la evaluación de los resultados de monitoreo (precisión). En consecuencia, es fundamental gestionar el límite de detección uniforme durante todo el período de monitoreo tal como se describe en los artículos siguientes.

**Cuadro-2 MRE comercialmente disponibles en Japón**

Nº	MRE	Contenido	Parámetros	Proveedor
11	Polvo de carne de pescado seco	20g	TBT, TPT	Instituto Ambiental Nacional de Japón
12	Sedimento marino	30g	TBT, TPT	Ídem
1939a	Bifenilos policlorados en sedimentos de Río A	50g	PCB	Oficina de Tecnología Estándar de EU
1941a	Orgánicos en sedimentos marinos	50g	PCB, HAP, Orgánicos – Cloro Plaguicidas	Ídem
1944	Sedimentos de la vía navegable New York-New Jersey	50g	PCB, HAP	Ídem
1974a	Orgánicos en tejido de mejillón (congelado)	3 piezas	PCB, HAP, Orgánicos – Cloro Plaguicidas	Ídem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60g	DBD, DBF, co-PCB	Sociedad Japonesa para la Química Analítica
JSAC 0421, JSAC 0.422	Cenizas volátiles	50g	DBD, DBF, co-PCB	Ídem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Suelo	60g	Simazina, Dieldrin	Ídem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento de río	60g	DBD, DBF, co-PCB	Ídem
JSAC 0421, JSAC 0.422	Sedimento marino	60g	DBD, DBF, co-PCB	Ídem

## 2.4 Prueba de competencia

Un esquema de la prueba de competencia (PC) comprende la distribución regular de materiales de prueba a los laboratorios participantes para la prueba independiente. Los resultados se devuelven al organizador de la prueba quien analiza los resultados y los reporta a todos los participantes. Es conocimiento general que los resultados de las pruebas de competencia realizadas por los laboratorios participantes y obtenidos bajo el mismo método analítico varían ampliamente, considerando que sus valores poseen una distribución normal con una línea central de valores promedio. Debido a estos resultados, el valor promedio de la prueba de competencia no puede ser certificado como menos erróneo; por lo tanto, si los resultados de un determinado laboratorio concuerdan con el valor promedio, es difícil determinar si los datos de ese laboratorio son precisos. Por el contrario, si los datos del laboratorio son siempre equivalentes a la posición constante de la distribución normal, la precisión puede ser considerada auténtica. Además, si la posición de distribución de los datos de ese laboratorio fluctúa frecuentemente, puede suponerse que hay algunos problemas con la precisión del análisis. En caso de análisis separados entre varios laboratorios, es posible gestionar la precisión de estos laboratorios por la prueba de competencia.

El Ministerio de Medio Ambiente de Japón ha estado realizando pruebas de competencia, tal como se muestra en el cuadro adjunto al ANEXO. En base a los resultados, los resultados principales se utilizaron para la mejora de la precisión. Se realizaron encuestas y sus resultados fueron utilizados para la mejora de la precisión de los laboratorios participantes mediante información de feedback, tal como se describe a continuación:

- (1) Se realizó una entrevista a los laboratorios involucrados, con el objetivo de confirmar las razones por las que se obtuvieron resultados analíticos insatisfactorios.

- (2) Se realizó una encuesta en el terreno a los laboratorios que presentaron resultados de análisis insatisfactorios debido a razones que no fueron identificadas durante la entrevista, con el objetivo de confirmar mayores razones por las que se obtuvieron resultados analíticos insatisfactorios.
- (3) Se realizaron diversas **ordenaciones** estadísticas sobre los resultados de los análisis.

## 2.5 Gestión de control de errores

A menudo ocurren errores causados por incertidumbres de papeleo que consisten principalmente en la mezcla de muestras y errores en el registro y los cálculos. Entre ellos, la falta de atención se atribuye principalmente a los errores, pero no tiene sentido magnificar la falta de atención. La medida más importante a adoptar es establecer un sistema que sea efectivo para la prevención automática de errores con el menor trabajo posible. Para minimizar los errores de transcripción, es necesario considerar evitar la transcripción. Asimismo, para evitar errores de cálculo, es indispensable explicar o recapacitar sobre el proceso de cálculo y las ecuaciones para hacerlos comprensibles. Además, deberían prepararse formatos de informes analíticos detallando las contramedidas para evitar la generación de errores.

## 3. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL EQUIPO ANALÍTICO, FUNCIONAMIENTO Y MANTENIMIENTO

### 3.1 Acondicionamiento del instrumental analítico

El equipo analítico utilizado debería ser acondicionado para permitir el análisis de muestras con la sensibilidad requerida por cada método analítico. Al mismo tiempo, es necesario confirmar situaciones en donde exista o no interferencia cromática y efectos de matriz que puedan causar errores analíticos, y corroborar si es posible o no ajustarlos o evitarlos. También debería confirmarse la confiabilidad, así como la sensibilidad, la selectividad, la linealidad y la estabilidad del instrumental.

### 3.2 Límite de Detección Instrumental (LDI)

El LDI puede calcularse en base a la cantidad de datos que resultan de la aplicación en forma reiterada de la solución estándar utilizando la mínima concentración de la solución estándar para calibración. Si es posible, se obtendrán 7 o más desviaciones estándar por prueba repetitiva utilizando la solución estándar con una **relación** de S/R (señal/ruido) de 5-15. El método de cálculo de la **relación** S/R real figura en el ANEXO.

El LDI puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$LDI = s \times t^{*(n-1, 0,01)}$$

En donde,

$t^{*(n-1, 0,01)}$  es el valor del grado de libertad ( $n-1$ ) del cual el valor  $t$  o **relación** de riesgo es 1% (de un lado). Asimismo, en caso de que el número de prueba sea  $n = 7$ , el valor  $t^{*(n-1, 0,01)}$  debe ser 3.143. (Por más detalles, ver el Cuadro-1).

Si se observan valores anormales o transgresores en los resultados del análisis de repetición, es necesario reajustar el equipo analítico e intentar realizar la prueba repetitiva nuevamente. Asimismo, el valor de concentración convertido en las muestras debe calcularse a partir de la cantidad de muestreo, el volumen de fluido lleno final y el volumen de inyección en el equipo, y su valor debe confirmarse como menor que el del límite de detección objetivo de cada

método analítico. Si el valor de concentración convertido no satisface el límite de detección objetivo, debe identificarse la razón y resolverse mediante el reajuste del equipo analítico

### **3.3 Operación y mantenimiento del instrumental analítico**

Para confirmar si el rendimiento de cada instrumento se mantiene o no, los aspectos de evaluación con respecto al rendimiento del instrumento, tales como IRTP (Índice de Retención de Temperatura Programado), el grado de residuo, el número de separación (TZ: Trenzahl), la resolución, el LDI y demás, deben establecerse y confirmarse periódicamente con el fin de rectificar los cambios de desempeño del instrumento. Cuando se observa el deterioro del instrumento, es necesario ajustar el mismo. La operación y el mantenimiento periódicos del instrumental analítico debe realizarse según la frecuencia que figura en el Cuadro-2 adjunto en el ANEXO.

## **4. GESTIÓN DE LA FIABILIDAD DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS**

### **4.1 Material estándar (Solución)**

Es recomendable utilizar material estándar (solución) asegurado por la trazabilidad cuando sea posible, para asegurar la fiabilidad, dado que el valor analizado se obtiene en base a la concentración. Si resulta imposible obtener un material estándar, es necesario sustituirlo utilizando reactivos de alto grado con una calidad de más de 98% de pureza para análisis semi-micro. Se debe registrar adecuadamente información detallada, como el nombre del proveedor, el lote, la fuente, el método de acondicionamiento y la fecha de elaboración del material estándar (solución). Cuando se almacena la solución estándar, es indispensable anotar la fecha de vencimiento y confirmar el cambio de concentración antes del uso. La frecuencia de almacenamiento y preparación de las soluciones seleccionadas y estándar figuran en el Cuadro-3 adjunto en el ANEXO.

### **4.2 Materiales estándar internos, Materiales sustitutos**

Los materiales estándar internos o materiales sustitutos se utilizan como materiales estándar adicionales indispensables para el método estándar interno. Los materiales estándar internos deben agregarse a las muestras inmediatamente antes de la medición instrumental y se utilizan para compensar errores relativos a la cantidad de inyección de las muestras y la fluctuación del instrumento. Asimismo los materiales sustitutos se agregan a las muestras al momento de tomar las mismas o en la etapa de pre-tratamiento, y resultan efectivos para la compensación de errores durante el período que abarca desde la adición de los materiales sustitutos a la finalización del análisis. La selección de materiales estándar, así como su etapa de adición y cantidades, dependerán de cada método analítico. Los requisitos mínimos para la selección de los materiales estándar son los siguientes: (i) distinguibles con sustancias objetivo; (ii) inexistentes en la matriz de muestra; (iii) estables durante el proceso analítico; (iv) con el mismo comportamiento que las sustancias objetivo; (v) alta sensibilidad de detección, etc. En el caso de GC/MS, se utilizan frecuentemente radioisótopos radicales como  $2H$  y  $13C$ ; sin embargo, es necesario utilizar materiales estándar de alto grado cuando sea posible para evitar problemas en relación a la cantidad existente de sustancias no radicales, informar adecuadamente el nombre del proveedor, el lote, la fuente, el método de acondicionamiento y la fecha de fabricación de estos materiales estándar, y aclarar la fecha de vencimiento de la solución estándar acondicionada.

### **4.3 Preparación de la curva de calibración y confirmación de la linealidad**

La solución estándar para la curva de calibración debe prepararse de la siguiente manera: (i) la concentración mínima debe ser casi el doble que el LDI; (ii) preparación de cinco (5)

soluciones estándar diferentes dentro del rango lineal; y (iii) adición del material sustituto a cada solución estándar. Estas se adoptan como la secuencia de la solución estándar y es necesario analizarlas en forma reiterada por lo menos tres (3) veces, y calcular el FRR (Factor de Respuesta Relativa) inherente a cada instrumento usado. El FRR puede obtenerse en base a la **relación** entre la proporción de concentración de las sustancias objetivo/correspondientes materiales estándar internos (materiales sustitutos) y la proporción de respuesta (proporción de área pico) utilizando la siguiente ecuación

$$FRR = (Cis/Cs) \times (as/Ais)$$

En donde,

Cis: Concentración de material estándar interno en la solución estándar.

Cs: Concentración de sustancia objetivo en la solución estándar.

As: Valor de respuesta de la sustancia objetivo en la solución estándar.

Ais: Valor de respuesta del material estándar interno

Si la desviación estándar relativa de cada FRR obtenido por el análisis reiterado de la secuencia de solución estándar se encuentra dentro del 5%, su valor promedio es igual al valor del FRR en el instrumento inherente utilizado. Asimismo, esto puede adoptarse como criterio para el discernimiento de la curva de calibración disponible para el análisis cuantitativo. Cuando la fluctuación excede el 5%, debe realizarse el reajuste del instrumento y la medición nuevamente. Por otro lado, cuando hay una transición de la condición operativa o el acondicionamiento de la nueva solución estándar, el FRR debe calcularse nuevamente por análisis reiterados de la solución estándar en la misma secuencia.

Al comienzo del análisis de las muestras reales, es necesario confirmar que el nuevo valor del FRR obtenido por el análisis utilizando la secuencia estándar que consiste de 2 a 3 tipos de concentración es menor de 20%, en comparación con el valor de criterio del FRR. Luego de comenzar el análisis de las muestras reales, es necesario realizar análisis periódicos de la solución estándar con la misma concentración prevista para las muestras reales, y su valor de FRR debe confirmarse por debajo del 20% del rango de fluctuación. Asimismo, es necesario confirmar que el rango de fluctuación de retención relativa con la solución estándar sea menor que  $\pm 5\%$ .

Si no se calculan los valores de criterio de FRR, cada vez que se realice el análisis de muestras reales es necesario preparar la curva de calibración a través de la **relación** entre la proporción de concentración y la respuesta obtenida mediante el procedimiento de analizar la solución estándar que consiste en más de cinco (5) escalas de concentración. Es recomendable preparar la curva de calibración en la etapa de comienzo del análisis, a la mitad y en la finalización. Luego de confirmar que la fluctuación con respecto al gradiente de la línea de regresión primaria es menor a 20%, la curva de calibración nuevamente preparada puede utilizarse para el análisis cuantitativo.

En el caso de los análisis en donde no se utilizan materiales estándar internos o materiales sustitutos, cada vez que se realicen análisis de muestras reales es necesario analizar la secuencia de la solución estándar según la misma forma que figura en el antemencionado método, y preparar la curva de calibración en base a la relación entre la concentración de muestras y la **proporción** de respuesta. La frecuencia de preparación de la curva de calibración debe ser superior a tres (3) veces para una secuencia de análisis de muestras y es indispensable confirmar que el rango de fluctuación de la línea de regresión primaria sea menor a 20%.

#### 4.4 Test de blancos funcional

El test de blancos funcional también se denomina “Test de Blancos” y se realiza para confirmar cualquier tipo de contaminación causada por la preparación de la muestra o el procedimiento de inyección de la muestra en el instrumento analítico, para establecer las condiciones analíticas sin problemas y para mantener la fiabilidad de los datos analíticos. El procedimiento analítico es tal cual está prescrito en cada método analítico y es necesario confirmar si se pueden detectar o no parámetros objetivos utilizando las muestras acondicionadas preparadas únicamente sin matriz de muestra. Si se detectan los parámetros objetivos, es necesario identificar la concentración, así como si existen o no otros contenidos de obstrucción, y registrar sus valores para referencia cuando surja la ocasión.

Si los valores de los tests de blancos funcionales son elevados, la confiabilidad de los valores de análisis se deteriora debido no sólo al aumento del límite de detección sino también a la alta posibilidad de surgimiento de valores anormales causados por errores humanos. Consecuentemente, los valores del test de blancos funcional deben mantenerse por debajo del límite de detección objetivo para no afectar los datos de análisis. Se recomienda que la frecuencia del test de blancos funcional sea una vez cada 10 muestras o una vez al día (Número de Muestras: <10).

#### 4.5 Límite de Detección del Método (LDM)

Utilizando las muestras cuya concentración es cercana al límite de detección, los análisis deben realizarse mediante el método prescrito y los resultados de los análisis dados deben ser convertidos en concentración. Este procedimiento analítico debe repetirse más de siete (7) veces. El LDM puede obtenerse utilizando valores calculados por los procedimientos antemencionados, de la siguiente forma:

$$LDM = s \times t^{*(n-1, 0,01)}$$

En donde,

$t^{*(n-1, 0,01)}$  es el valor del grado de libertad ( $n-1$ ) del cual el valor  $t$  o **relación** de riesgo es 1% (de un lado). Asimismo, en caso de que el número de prueba sea  $n = 6$ , el valor  $t^{*(n-1, 0,01)}$  debe ser 3,14.

**Cuadro-2 Variante t-Student**

Número de repeticiones	Grado de libertad (n-1)	t(n-1, 0,01), de un lado
7	6	3,143
8	7	2,998
9	8	2,896
10	9	2,821

Debe confirmarse si el valor del LDM obtenido aquí satisface o no el límite de detección objetivo de cada método analítico. Si no lo satisface, es necesario reajustar el instrumento analítico. Asimismo, es posible ajustarlo aumentando el tamaño de la muestra o concentrando más la cantidad final llena de muestras inyectadas al instrumento; sin embargo, el procedimiento debe ser documentado.

El LDM varía dependiendo del instrumento utilizado y de los procedimientos adoptados; por lo tanto, cuando tales condiciones han cambiado, debe calcularse el LDM para confirmar el límite de detección objetivo según lo requieran las circunstancias.

Por otro lado, cuando el contenido de las sustancias objetivas es excesivamente elevado o bajo, no puede realizarse el cálculo adecuado del LDM; por lo tanto, la selección y el acondicionamiento de muestras debe realizarse según los procedimientos que figuran a continuación:

1) Selección de las muestras utilizadas para calcular el LDM

Las muestras utilizadas para calcular el LDM deben seleccionarse de entre las que contienen la menor cantidad posible de sustancias objetivo/interferentes. Cuando sus concentraciones son desconocidas, es necesario preparar las muestras con la misma cantidad que las muestras reales, y analizarlas utilizando GC/MS y otros equipos luego del pre-tratamiento y acondicionamiento prescrito de la solución de muestra. Si sus concentraciones son menores que cinco (5) veces el límite de detección objetivo incluyendo el valor del test de blancos funcional, y tampoco se detectan sustancias interferentes, pueden utilizarse como muestras para calcular el LDM

(2) Acondicionamiento de las muestras

De conformidad con los resultados analíticos del test de blancos de trayectoria (ver Artículo 4.10) y las muestras utilizadas para el cálculo del LDM, las muestras deberán ser acondicionadas mediante los procedimientos que se describen a continuación:

(a) En el caso de que no se detecten sustancias objetivas (menor que el límite de detección objetivo).

Las sustancias objetivo deben agregarse a las muestras seleccionadas hasta alcanzar cinco (5) veces el límite de detección objetivo. Al mismo tiempo, debe agregarse la cantidad prescrita de materiales sustitutos y mezclarse bien u homogeneizarse. Luego de lo cual, las muestras condicionadas deben analizarse mediante el procedimiento prescrito. La homogeneidad de las muestras condicionadas siempre es un tema de discusión, ya que el cálculo del LDM debe hacerse sobre la base de más de siete (7) veces los resultados del análisis de repetición. Por lo tanto, es conveniente preparar una suficiente cantidad de muestras de cálculo del LDM para la serie de análisis de repetición de una sola vez.

b) En caso de que se detecten sustancias objetivo, pero sus valores estén por debajo de cinco (5) veces el límite de detección objetivo.

Se agregan las sustancias objetivo a las muestras seleccionadas; sin embargo, es necesario que el valor analizado de las muestras agregadas sea igual a casi cinco (5) veces el límite de detección objetivo ajustando la cantidad de adición. Luego de la adición, el procedimiento es el mismo que la forma mencionada anteriormente. Sin embargo, cuando se considera que la probabilidad de desvíos producidos por seres humanos es elevada por la adición de sustancias objetivo, es posible utilizar directamente las muestras seleccionadas para el análisis de repetición sin la adición de sustancias objetivo.

Asimismo, cuando se detectan sustancias objetivo a través del test de blancos funcional y sus concentraciones exceden (5) veces el límite de detección objetivo, no debe realizarse el cálculo del LDM y es necesario eliminar las causas revisando los solventes, los reactivos químicos y el equipo utilizado.

(3) Análisis de las muestras acondicionadas

Las muestras acondicionadas deben analizarse según el método prescrito en todos los procedimientos, incluyendo la extracción, el pre-tratamiento, el acondicionamiento de la solución y la medición. La cantidad de muestras analíticas debe ser la misma que las muestras reales y la repetición debe ser al menos siete (7) veces. Los resultados pueden utilizarse como los datos básicos para el cálculo del LDM

#### **4.6 Límite de Cualificación del Método (LCM)**

El límite de cualificación del método (LCM) puede calcularse de la siguiente manera:

$$LCM = LDM \times 3$$

Los valores menores que el LDM son cualitativos, mayores que el LDM y menores que el LCM son semi-cuantitativos y mayores que el LCM son cuantitativos para la evaluación de la relación de magnitud de la concentración. Sin embargo, es necesario considerar que incluso los resultados de análisis cualitativos y semi-cuantitativos obtenidos según un sistema de control de precisión bien gestionado pueden utilizarse como información efectiva

#### **4.7 Pruebas para el rango de adición y recuperación**

Básicamente, el rango de adición y recuperación se obtiene por la relación entre la cantidad de adición y el valor analizado a través de los siguientes procedimientos: (i) la solución estándar preparada para las sustancias objetivo y los materiales sustitutos deben agregarse a las muestras para ajustar la concentración de los mismos en aproximadamente diez veces el límite de detección; (ii) se deberá realizar el mismo pre-tratamiento, el acondicionamiento de la solución de muestra y mediciones que el método analítico. Si el valor obtenido a partir del test de blancos funcional es elevado y contiene sustancias objetivo, los tests de prueba deben realizarse nuevamente con cantidades adicionales aumentadas de los materiales estándar para que el testeo del rango de recuperación adicional no resulte afectado. El estándar aproximado de nivel permisible de rango de recuperación adicional es de 70% a 120%. En el caso del método de dilución de radioisótopo, el nivel permisible de rango de recuperación de materiales sustitutos se encuentra dentro del rango de 50% a 120%.

Si el rango de recuperación se desvía ampliamente del nivel permisible, es necesario tratar de tomar muestras nuevamente, siguiendo los procedimientos de extracción, luego de la investigación de las causas.

La prueba para el rango de recuperación adicional debe realizarse antes del análisis de las muestras reales. Asimismo, cuando es posible que el rango de recuperación varíe debido al cambio de proveedor o del lote de equipos y reactivos químicos utilizados, es necesario realizar la prueba para el rango de recuperación adicional

#### **4.8 Estabilidad del instrumento**

Es fundamental analizar periódicamente la estabilidad del instrumento en medio de la secuencia de solución estándar, y confirmar si la sensibilidad de cada sustancia objetivo o material estándar interno (material sustituto) varía ampliamente o no en comparación con el momento en que se realizó la curva de calibración. Cuando la sensibilidad relativa que corresponde a la relación de intensidad de las sustancias objetivo y los materiales estándar internos fluctúa en más de  $\pm 20\%$ , es necesario realizar nuevamente una medición luego de eliminar las causas.

#### **4.9 Muestras duplicadas**

Para mantener la fiabilidad integral del muestreo, de los procedimientos de pre-tratamiento y del análisis utilizando el instrumento, deberán analizarse más de dos (2) muestras preparadas bajo las mismas condiciones. Este análisis se denomina “Análisis Doble”. La frecuencia recomendable del análisis doble es de una vez cada 10 muestras. Es necesario confirmar que la diferencia entre los valores de más de dos (2) muestras analizadas sea menor a 30% en comparación con el valor promedio de los resultados de análisis. En el caso de que aparezcan valores elevados, deberá realizarse la medición nuevamente luego de eliminar las causas.

#### **4.10 Test de blancos de trayectoria**

El Test de Blancos de trayectoria se realiza para confirmar si hay o no contaminación en todo el proceso analítico desde la preparación del muestreo a la medición. Con excepción del procedimiento de muestreo, los analitos deben prepararse bajo completamente las mismas condiciones y analizarse por los mismos procedimientos que las muestras reales, y sus valores analizados se consideran como “Valores de blancos de trayectoria”.

El Test de blancos de trayectoria no debe realizarse todo el tiempo; sin embargo, para mantener la fiabilidad del muestreo, los datos del test de blancos de trayectoria deben ser examinados correctamente con anticipación y gestionados para permitir indicaciones cuando surja la ocasión.

### **5. GESTIÓN Y EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS**

#### **5.1 Gestión de valores anormales / faltantes**

Cuando se encuentran casos insatisfactorios, tales como valores elevados del test de blancos funcional, una gran diferencia entre los valores del análisis doble y valores anormales en los tests de blancos de trayectoria, debe realizarse la medición nuevamente ya que los datos de análisis se consideran poco fiables y ausentes. La re-medición no implica sólo mano de obra, tiempo y gastos, sino que también dificulta el análisis y afecta la evaluación de la toda la investigación debido a los diferentes períodos de muestreo. Por lo tanto, resulta esencial verificar con antelación y prestar atención al surgimiento de valores anormales y faltantes. Asimismo, si se obtienen valores anormales y ausentes, es necesario examinar en forma suficiente el proceso de su surgimiento y registrarlos para evitar que vuelvan a ocurrir

## **5.2 Registro de la operación**

- (1) Método para tomar las muestras, almacenamiento y transporte.
  - Identificación, ajuste y operación de los instrumentos y los materiales de vidrio.
  - Condición de las muestras objetivo (método de muestreo, ubicaciones de muestreo, fecha de muestreo, etc.).
  - Condiciones climáticas.
  - Condición del manejo y almacenamiento de los recipientes de muestreo, etc.
  - Método de transporte.
- (2) Información relativa a las muestras.
  - Calidad de agua: pH, concentración de contaminantes orgánicos, SS, etc.
  - Sedimentos: vista externa, olor, contenidos de agua, pérdida de ignición, etc.
  - Muestras Biológicas: especies, condición de crecimiento, contenido de lípidos, etc.
- (3) Método y condición relativa al acondicionamiento de muestras.
  - Calidad de agua: con o sin filtración y su método, etc.
  - Sedimentos: con o sin eliminación de agua de porosidad y su método, etc.
  - Muestras Biológicas: posición de muestreo y su método, etc.
- (4) Método de Pre-Tratamiento.
  - Modificación, cambios para mejorar, factor de mejoras, entre otros.
  - Otros puntos a señalar.
- (5) Registros con respecto a las condiciones funcionales y calibración del instrumento
  - Proveedores del equipo, número de producto, condición de rendimiento, etc.
  - Registro de funcionamiento y mantenimiento.
- (6) Diversos tipos de valores obtenidos en el curso del análisis.
  - Tamaño de la muestra para los procedimientos analíticos, cantidad de extracción, nivel de condensación, etc.
  - Establecimiento de las condiciones para cada instrumento, etc.

## **6. INFORMES SOBRE EL CONTROL DE LA PRECISIÓN**

Todos los registros y la información sobre el control de precisión deben ser documentados durante el análisis de las muestras. Estos registros incluyen:

- (1) Identificación de la muestra, incluyendo la toma de muestras, transporte y almacenamiento.
- (2) Procedimientos analíticos tales como la fecha de análisis, número de método para el método analítico utilizado, condición de pre-tratamiento, datos brutos generados, proceso de cálculo, calibración/standardización/frecuencia analítica, datos corregidos/informados y el nombre del personal de análisis.
- (3) Determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI).

- (4) Determinación del Límite de Detección del Método (LDM).
- (5) Determinación del límite de detección en el análisis de la muestra.
- (6) Preparación de muestras de verificación del control de calidad, requisitos de control de calidad, verificaciones de rutina del control de calidad relativas al análisis, tales como el test de blancos funcional, análisis doble, test de blancos de trayectoria, pruebas para el rango de recuperación adicional, validación/reducción de datos, entre otros.
- (7) Otros (preparación de reactivos, estándares, documentación de datos electrónicos).

---

## **ANEXO**

- (1) MUESTRAS Y PARÁMETROS DE LA PRUEBA DE COMPETENCIA JAPONESA REALIZADA EN AÑOS RECIENTES**
  - (2) PERFIL DE LA PRUEBA DE COMPETENCIA JAPONESA REALIZADA POR EL MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE**
  - (3) MÉTODO DE DESCRIPCIÓN PARA DATOS ANALÍTICOS SOBRE EL LÍMITE INFERIOR NOTIFICABLE**
  - (4) CÁLCULO DE LA RELACIÓN DE S/R**
  - (5) MANTENIMIENTO DE LOS INSTRUMENTOS DE LABORATORIO**
  - (6) FRECUENCIA DE ALMACENAMIENTO Y PREPARACIÓN DE LAS **SOLUCIONES** SELECCIONADAS Y LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR**
-

**Anexo(1) Muestras y Parámetros de la Prueba de Competencia Japonesa Realizada En Años Recientes**

<b>Año</b>	<b>Muestras</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Observaciones</b>
<b>1998</b>	Muestras de Agua Ajustadas - 1	Flúor, boro, nitrato/nitrito, plomo y selenio	
	Muestras de Agua Ajustadas - 2	Pesticidas	
	Polvo y sedimento	Dioxina	
<b>1999</b>	Muestras de aguas residuales ajustadas	Compuestos de nitrógeno (nitrato, nitrito, amoníaco y T-N)	
	Muestras de agua ajustadas	Uranio, perturbadores endócrinos y plaguicidas	Muestra No.1, 2, 3
	Muestras de suelo	Dioxina y PCB	
<b>2000</b>	Muestras de Agua Ajustadas - 1	Antimonio, níquel, mercurio y cadmio	
	Muestras de Agua Ajustadas - 2	Dímero de estileno, trímero de estileno y estradiol	
	Muestras de Agua Ajustadas - 3	Dioxina y Coplerner PCB	
	Muestras de sedimento	Dioxina y Coplerner PCB	Muestra tomada en el lago
<b>2001</b>	Muestras de agua ajustadas	COD, T-N y T-P	
	Perturbadores endócrinos	Ácido ftálico-di-n-butyl y nonilfenol	
	Compuestos de dioxina	Dioxina y Coplerner PCB	
<b>2002</b>	Muestras de suelo ajustadas	COD, T-N y T-P	
	Perturbadores endócrinos	Ácido ftálico-di-n-butyl y nonilfenol	
	Muestras de aire ajustadas	Benceno, tricloro-etileno, tetracloro-etileno, dicloro-metano	
	Muestras de polvo	Dioxina y Coplerner PCB	

**Anexo(2) Perfil de la prueba de competencia japonesa realizada por el Ministerio de Medio Ambiente**

<b>Artículo</b>	<b>Correspondencia</b>	<b>Explicación complementaria</b>	<b>Observaciones</b>
<b>Organismo ejecutor</b>	Ministerio de Medio Ambiente	El trabajo real es realizado por JEHC	
<b>Objetivo de la prueba de competencia</b>	1. Confirmar variación entre laboratorios ambientales en todo el país.		
	2. Mejorar la tecnología analítica utilizada entre el personal de laboratorio con el reconocimiento de las propias técnicas.		
	3. Mejorar la tecnología y precisión analítica luego de examinar los méritos y deméritos de cada método y asegurar la credibilidad de los datos de monitoreo ambiental.		
<b>Laboratorios de entrada</b>	1998: 492 Laboratorios en total (Públicos: 79, Privados: 413) , Tasa de recolección: 94.3%	Muestras de Agua	Dioxina: 75
	1999: 514 Laboratorios en total (Públicos: 90, Privados: 424), Tasa de recolección: 92.3%	Muestras de Agua	Dioxina: 98
	2000: 476 Laboratorios en total (Públicos: 78, Privados: 390), Tasa de recolección: 93.23%	Muestras de Agua	Dioxina: 127
	2001: 522 Laboratorios en total (Públicos: 99, Privados: 423), Tasa de recolección: 95.8%	Muestras de Agua	Otros: 153 -180
	2002: 477 Laboratorios en total (Públicos: 94, Privados: 383), Tasa de recolección: 96.2%	Muestras de Agua	Dioxina: 157
<b>Revisión de los documentos presentados</b>	Algunos laboratorios no adjuntaron la curva de calibración y cromatograma.		
<b>Entrevista</b>	Para confirmar las razones por las cuales se obtuvieron resultados de análisis insatisfactorios, se realiza una entrevista con cada laboratorio.	Puntos de la encuesta: método adoptado, proceso analítico, solución estándar utilizada, equipo analítico usado, relación entre prueba de blanco y valor	
<b>Encuesta de visita al sitio</b>	Para confirmar más razones por las cuales se obtuvieron resultados analíticos insatisfactorios, se realiza una encuesta de visita al sitio en el laboratorio que presenta los resultados analíticos insatisfactorios, en el cual no se ha identificado la razón mediante la entrevista.	En total se investigaron cinco (5) laboratorios en el 2002 mediante encuesta en el sitio.	
<b>Acuerdo estadístico</b>	Se han realizados varios acuerdos estadísticos con respecto a los resultados analíticos		

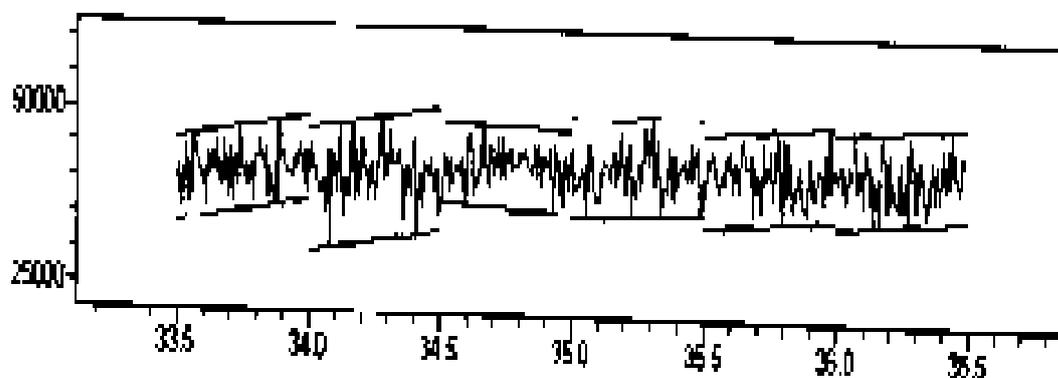
ANEXO(3) MÉTODO DE DESCRIPCIÓN PARA DATOS ANALÍTICOS SOBRE EL LÍMITE INFERIOR NOTIFICABLE

Clasificación	Parámetros	Unidad	Límite Inferior Notificable	Método de descripción			Estándares ambientales, etc.
				Dígito efectivo	Por debajo del punto decimal	Por debajo del límite notificable	
Parámetros generales	pH	-	-	-	1	-	6.0~8.5
	Oxígeno disuelto (OD)	mg/l	0.5	2	1	<0.5	2.0~7.5
	DBO	mg/l	0.5	2	1	<0.5	1.0~10
	DQO (método ácido)	mg/l	0.5	2	1	<0.5	1.0~8.0
	Substancias suspendidas (SS)	mg/l	1	2	Número entero	<1	1.0~100
	Coliformes totales	MPN/100 ml	-	2	Exponente	-	50~5,000
	Grasa y aceite (extracto de N-hexano)	mg/l	0.5	2	1	ND	ND (1)
	Nitrógeno total (T-N)	mg/l	0.05	2	2	<0.05	0.1~1.0
	Fósforo total (T-P)	mg/l	0.003	2	3	<0.003	0.005~0.1
Sustancias peligrosas	Cadmio (Cd)	mg/l	0.001	2	3	<0.001	≤ 0.01
	Cianuro total (T- CN)	mg/l	0.1	2	1	ND	ND (0.1)
	Plomo (Pb)	mg/l	0.005	2	3	<0.005	≤ 0.01
	Cromo hexavalente (Cr <sup>6+</sup> )	mg/l	0.01	2	2	<0.01	≤ 0.05
	Arsénico (As)	mg/l	0.005	2	3	<0.005	≤ 0.01
	Mercurio total (T-Hg)	mg/l	0.0005	2	4	<0.0005	≤ 0.005
	Alquil-mercurio	mg/l	0.0005	2	4	ND	ND(0.0005)
	PCB	mg/l	0.0005	2	4	ND	ND(0.0005)
	Di-cloro-metano	mg/l	0.002	2	3	<0.002	≤ 0.02
	Tetra-cloro-metano	mg/l	0.0002	2	4	<0.0002	≤ 0.002
	1,2-di-cloro-etano	mg/l	0.0004	2	4	<0.0004	≤ 0.004
	1,1-di-cloro-etileno	mg/l	0.002	2	3	<0.002	≤ 0.02
	Cis-1,2-di-cloro-etileno	mg/l	0.004	2	3	<0.004	≤ 0.04
	1,1,1-tri-cloroetano	mg/l	0.1	2	1	<0.1	≤ 1
	1,1,2-tri-cloroetano	mg/l	0.0006	2	4	<0.0006	≤ 0.006
	Tri-cloroetileno	mg/l	0.002	2	3	<0.002	≤ 0.03
	Tetra-cloro-etano	mg/l	0.0005	2	4	<0.0005	≤ 0.01
	1,3-di-cloropropano	mg/l	0.0002	2	4	<0.0002	≤ 0.002
	Tiuram	mg/l	0.0006	2	4	<0.0006	≤ 0.006
	Simazina (CAT)	mg/l	0.0003	2	4	<0.0003	≤ 0.003
	Thiobencarb	mg/l	0.002	2	3	<0.002	≤ 0.02
	Benceno	mg/l	0.001	2	3	<0.001	≤ 0.01
	Selenio (Se)	mg/l	0.002	2	3	<0.002	≤ 0.01
	Nitrito y nitrato	mg/l	0.02	2	2	<0.02	≤ 10
	Fluoruro	mg/l	0.01	2	2	<0.01	≤ 0.8
	Boro	mg/l	0.02	2	2	<0.02	≤ 1
	Substancias específicas	Fenol	mg/l	0.01	2	2	<0.01
Cobre (Cu)		mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
Cinc (Zn)		mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
Hierro (Fe Soluble)		mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
Manganeso (Mn Soluble)		mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
T-Cromo (T-Cr)		mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
Otros Parámetros	Amonio-N (NH <sub>3</sub> -N)	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Nitrito (NO <sub>2</sub> -N)	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Nitrato (NO <sub>3</sub> -N)	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Nitrato orgánico (Org-N)	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Kjelder-N	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Nitrogeno particulado (P-N)	mg/l	0.05	2	2	<0.05	-
	Ortofósforo (Or-P)	mg/l	0.01	2	3	<0.05	-
	Fósforo soluble (D-P)	mg/l	0.003	2	3	<0.003	-
	Electroconductividad (EC)	mS/m	-	2	1	-	-
	Cloruro	mg/l	1	2	Número entero	<1	-
	Salinidad	%	-	-	2	-	-
	Detergente (ABS)	mg/l	0.01	2	2	<0.01	-
	Chlorofila <i>a</i>	μ g/l	0.1	2	1	<0.1	-
	Feofitina	mg/l	0.1	2	1	<0.1	-
	Potencial-generación tri-halometano	mg/l	0.001	2	3	-	-

## ANEXO(4)

### MÉTODO DE CÁLCULO DE LA RELACIÓN S/R

La relación de S/R es la relación de señal con el nivel de ruido y no puede ser directamente calculada por una ecuación numérica. La respuesta se obtiene calculando repetidamente dos (2) líneas paralelas que cumplan la condición



La figura superior es una imagen de las circunstancias al hallarse el nivel de ruido de 33,5 minutos a 36,5 minutos en etapas de 0,5 minutos. En primer lugar, el rango se divide en intervalos de 0,5 minutos y se identifican líneas paralelas en cada sección que cumplan con las siguientes condiciones. La línea en la posición superior estará por encima de todos los puntos del cromatograma. La línea en la posición inferior, por debajo de todos los puntos del cromatograma. La distancia entre las dos (2) líneas en la dirección de intensidad será minimizada. Se calculará la distancia promedio entre las diversas líneas paralelas en el nivel de ruido

Anexo(5) Mantenimiento de los instrumentos de laboratorio

<b>Instrumentos</b>	<b>Actividades de mantenimiento</b>	<b>Frecuencia</b>
<b>pHmetro</b>	Limpiar electrodos	D
	Rellenar electrodos	W o AN
	Cambiar batería	AN
<b>Conductímetro</b>	Limpiar electrodos	D
	Cambiar batería	AN
<b>Medidor de OD</b>	Limpiar electrodos	D
	Cambiar membrana	AN
	Cambiar batería	AN
<b>Electrodos selectivos de iones</b>	Limpiar electrodos	D
	Almacenar los electrodos como se describe en el manual	a corto plazo
<b>Electrodos de referencia</b>	Limpiar electrodos	D
	Utilizar la solución de llenado adecuada y almacenar	D
<b>Balanzas</b>	Limpiar el plato	D
	Reemplazar bombilla	A (I) (C)
	Ajustar deflexión de la escala	A (I) (C)
<b>Espectrofotómetro VIS/UV</b>	Verificar la alineación de la lámpara	W
	Reemplazar la lámpara	AN
	Limpiar ventanas	Q (I) (C)
	Cambiar desecador	D
	Verificar fuga de gas	D
<b>Espectrofotómetro IR</b>	Limpiar la célula de las muestras	D
	Limpiar ventanas	M
	Cambiar desecador	Q
	Verificar fuga de gas	D
<b>Espectrofotómetro de absorción</b>	Limpiar nebulizador	D
	Limpiar el quemador	D
	Verificar tubería, bomba y lámparas	D
	Limpiar ventanas de cuarzo	D
	Verificar la electrónica	SA (I) (C)
	Verificar la óptica	A (I) (C)
<b>EAA (Grafito)</b>	Verificar el tubo de grafito	D
	Verificar enrojecimiento de la tubería de auto medicion	D
	Limpiar el alojamiento de la hornalla y del tip inyector	W
	Verificar la electrónica	SA (I) (C)
<b>ICP</b>	Limpiar el mechero	W
	Limpiar nebulizador y cámara de spray	W
	Verificar la tubería y aceite de la bomba de vacío	W
	Verificar las líneas de agua y compartimiento de llama	D
	Verificar la electrónica	SA (I) (C)
	Verificar la calibración del largo de onda, ajustar a ne	SA (I) (C)

Anexo(5) Mantenimiento de los instrumentos de laboratorio

Instrumentos	Actividades de mantenimiento	Frecuencia
<b>Analizador TOC</b>	Comprobar el estandar de interferencia del interelemento	SA
	Limpiar el puerto de inyección	M
	Cambiar el catalizador	M
	Inspeccionar el tubo de combustión	SA
<b>Cromatografos de Gas</b>	Verificar el flujo de gas	D
	Limpiar las jeringas	D
	Verificar presencia de agujeros	D
	Reemplazar la columna	Q
	Limpiar el puerto de inyección	M
	Verificar la electrónica	Q (I) (C)
	Verificar temperatura y calibracion de la temperatura	Q (I) (C)
<b>Purga y Trampa</b>	Verificar presencia de agujeros	M
	Mantener limpieza del equipo	W
	Cambiar la trampa	A
	Comprobar el flujo de purga	M
<b>Autoanalizador</b>	Verificar agujeros y enrojecimiento del sistema	D
	Limpiar derrames luego de su uso	D
	Limpiar la sonda de muestra	M
	Verificar la tubería	M
	Mantener limpia la óptica	Q (I) (C)
	Limpiar los rodillos de la bomba, el filtro del colorímetro	M
	Limpiar las células de flujo, verificar el aceite, aceitar	SA (I) (C)
<b>Refrigeradores, Hornos, Incubadoras</b>	Limpiar el interior	M
	Verificar temperatura con termometro certificado de comercio	A
<b>Autoclaves</b>	Verificar las juntas	W
	Limpiar el interior	M
	Verificar cinta de indicador de esterilización	D
	Verificar el cronómetro	SA (I) (C)
<b>Turbidímetro</b>	Limpiar el lugar de alojamiento del instrumental	M
	Limpieza de celulas	D
<b>Termómetros</b>	Verificar rajaduras o roturas	D
<b>Autoanalizador</b>	Verificar agujas y tubería	D
	Limpieza general	M

Nota\*: D=Diariamente, W=Semanalmente, M=Mensualmente, A=Anualmente, SA\*Semianualmente, I=Instrumentación, especialista, C=Con contrato, AN= Cuando se necesite, Q=Cada tres meses.

**Anexo(6) Frecuencia de preparación y almacenamiento de las soluciones seleccionadas y del estándar**

<b>Prueba</b>	<b>Soluciones de calibración y estándares</b>	<b>Almacenamiento</b>	<b>Frecuencia de preparación</b>
<b>pH</b>	buffers pH 4.00, 7.00, 10.00	A temperatura ambiente	Indicado en la fecha de vencimiento
<b>Conductividad</b>	KCl 0.01 M	A temperatura ambiente en botella de vidrio	Cada 6 meses
<b>Turbidez</b>	stock 400 NTU, Dil. Standard	Refrigerado	1 mes
<b>Bromuro Br</b>	stock 500 ppm	A temperatura ambiente	1 semana
<b>Cianuro CN</b>	stock 1000 ppm	Refrigerado	1 mes, verificado semanalmente
<b>Fluoruro F</b>	stock 100 ppm	A temperatura ambiente	3 meses
<b>Amonio-Nitrógeno NH<sup>3</sup>-N</b>	stock 1000 ppm	Refrigerado	3 meses
<b>Nitrato-Nitrógeno NO<sub>3</sub>-N</b>	stock 1000 ppm	Refrigerado, conservado en cloro	6 meses
<b>Nitrito-Nitrógeno NO<sub>2</sub>-N</b>	250 ppm	Refrigerado, conservado en cloro	3 meses
<b>Fósforo PO<sub>4</sub>-P</b>	50 ppm	Refrigerado	3 meses
<b>Sílice SiO<sub>2</sub></b>	10 ppm	Refrigerado en botella plástica	1 mes
<b>Sulfato SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	100 ppm	A temperatura ambiente	6 meses
<b>Metales</b>	1000 ppm	A temperatura ambiente	Indicado en la fecha de vencimiento
	10 to 100 ppm standards	A temperatura ambiente conservado con 0,5% HNO <sub>3</sub>	1 mes
<b>DQO</b>	500 ppm	N/D	Preparado fresca para cada uno
<b>TOC</b>	standars 1000 ppm y 10 a 100 ppm	Refrigerado en botellas oscuras	3 meses
<b>Aceite y grasa</b>	"aceite de referencia" para calibración, 1000 ppm	Frizado en contenedor sellado	3 meses
<b>Fenoles totales</b>	1000 ppm	Refrigerado en botellas oscuras	3 meses
<b>Orgánicos traza</b>	La concentración depende de los métodos y analitos	Frizado individualmente	Indicado en la fecha de vencimiento

***ANEXO (13)***

**Guía para la gestión de  
residuos de laboratorio  
– Tratamiento de aguas residuales de  
laboratorio –**

Setiembre de 2006

CTI Engineering International Co., Ltd

**GUÍA PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS DE LABORATORIO –  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LABORATORIO**

**ÍNDICE**

<b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes	1
1.2 Finalidad y Objetivos	1
1.3 Alcance de la Guía	1
<b>CAPÍTULO II ASPECTOS GENERALES</b>	<b>3</b>
2.1 Organización de la gestión de los residuos de Laboratorio	3
2.2 Procedimiento para la recolección de residuos de los laboratorios ambientales	3
<b>CAPÍTULO III TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE LABORATORIO</b>	<b>8</b>
3.1 Selección de métodos de tratamiento	8
3.2 Estilo básico del dispositivo	8
3.3 Información General	8
<b>CAPÍTULO IV DESCARGA DE LOS RESIDUOS TRATADOS</b>	<b>28</b>
4.1 General	28
4.2 Punto de descarga	28
4.3 Contralor de la calidad de las aguas residuales	28
<b>CAPÍTULO V MINIMIZACIÓN DE LOS RESIDUOS</b>	<b>29</b>
5.1 General	29
5.2 Consideración del volumen de las muestras	29
5.3 Tratamiento para reducir los peligros	29
5.4 Sustitución y Eliminación	30
5.5 Cambios en los Procedimientos	30
5.6 Prácticas de gestión	30

Referencias

# ANEXO

## Índice de Tablas

Tabla 1	Categorías de residuos de los laboratorios ambientales -----	1
Tabla 2	Categorías de residuos de los laboratorios de calidad de agua -----	6

## **CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Antecedentes**

En el marco de la gestión ambiental el laboratorio resulta de gran importancia, dado que puede generar datos auténticos que serán la base para la elaboración de políticas adecuadas de gestión.

El laboratorio ambiental es aquel que fija los parámetros físicos, químicos y biológicos, de acuerdo con las leyes vigentes en materia de gestión ambiental. Al realizar estas actividades, los laboratorios ambientales producen residuos líquidos, sólidos y gaseosos. Estos residuos pueden provenir de sustancias químicas que ya no pueden utilizarse (vencidas); materiales descartados luego de la realización del análisis de las muestras, y de las muestras sobrantes ya analizadas.

Los residuos de laboratorio se caracterizan por su toxicidad y variedad, aunque sus volúmenes son reducidos y su eliminación no es continua y requieren un manejo específico.

El problema con los laboratorios ambientales y los residuos que producen es la falta de guías específicas para su gestión. Por este motivo, a través de la presente, intentamos presentar una guía alternativa para el manejo de los residuos de los laboratorios ambientales.

### **1.2 Finalidad y Objetivos**

Esta guía contiene orientaciones para la gestión de residuos de laboratorio con el fin de:

- (1) Transformarse en una guía alternativa para la gestión de los residuos producidos en los laboratorios ambientales;
- (2) Posibilitar que los laboratorios ambientales gestionen por sí mismos los residuos que producen a través de métodos adecuados, tomando en cuenta la normativa relacionada impuesta por el gobierno; y
- (3) Permitir a los laboratorios ambientales que eliminen sus residuos en el medio ambiente de forma segura.

### **1.3 Alcance de la Guía**

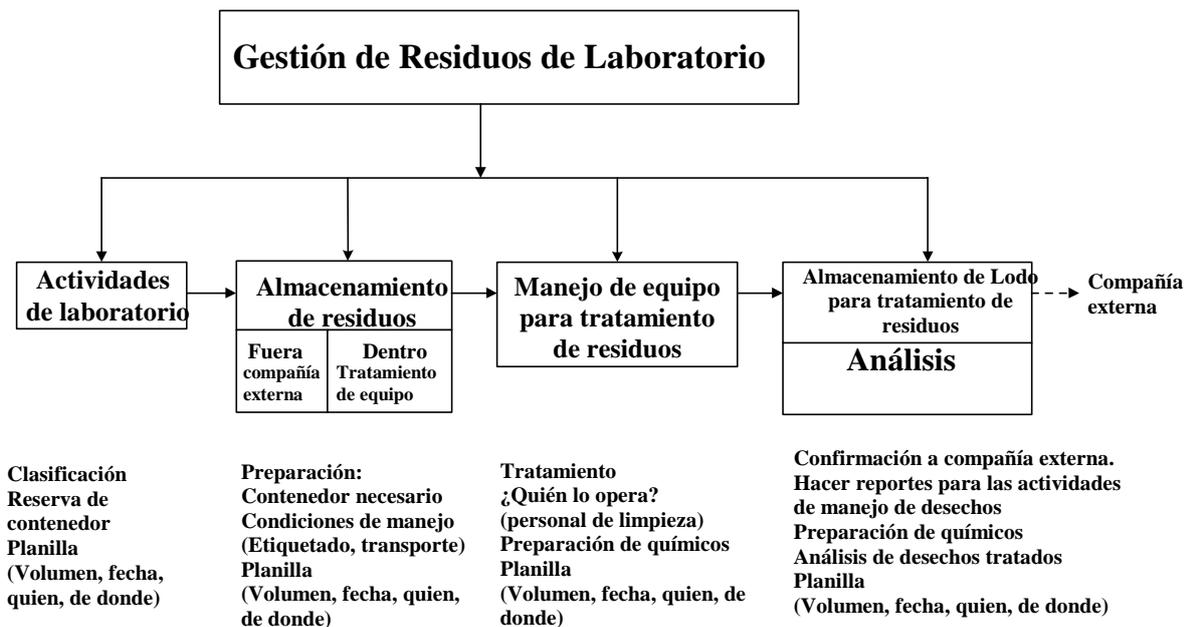
La guía tendrá el siguiente alcance:

- (1) Proveer conocimiento acerca del almacenaje temporal de residuos generados en el laboratorio;
- (2) Explicar el método de tratamiento de residuos, como la selección del método, estilos básicos de equipos, sustancias químicas y aparatos necesarios, cómo tratar metales pesados, cianuro, fluoruro, cómo recuperar y utilizar el nitrato de plata y cómo reciclar solventes orgánicos usados;
- (3) Brindar información sobre la descarga de residuos de laboratorio tratados; y
- (4) Explicar la minimización de residuos.

## CAPÍTULO II ASPECTOS GENERALES

### 2.1 Organización de la Gestión de Residuos de Laboratorio

Para evitar la contaminación ambiental, el sistema de gestión para el tratamiento de residuos de laboratorio debe estar funcionando y debe designarse el personal responsable y proceder con los procesos tal como se establece en la Figura 2.1.



**Fig.2.1 Sistema completo de gestión de residuos de laboratorio**

### 2.2 Procedimiento de recolección de residuos de los laboratorios ambientales

Las aguas residuales de los laboratorios poseen las siguientes características.

- Coexisten diversas sustancias, incluyendo algunas extremadamente perjudiciales y peligrosas.
- El índice de coexistencia de sustancias en las aguas residuales es diferente.
- La cantidad de aguas residuales difiere dependiendo del tiempo.

Por lo tanto, en el tratamiento es necesario prestar atención a lo siguiente:

- Es necesario que la persona que saca el agua residual la clasifique con un sentido de responsabilidad en materia de seguridad y para un tratamiento seguro.
- Resulta eficaz utilizar un método capaz de tratar diversos tipos de sustancias juntas, dado que es difícil clasificarlas completamente.
- Resulta eficaz/necesario utilizar conjuntamente el método de adsorción, dado que existen conjuntamente sustancias tóxicas que son difíciles de tratar por el método de oxidación y coagulación.

Los residuos de laboratorio se presentan en forma líquida y sólida, así como en residuos gaseosos.

La recolección de residuos líquidos se ilustra con el diagrama que sigue, así como la clasificación de los residuos líquidos producidos por los laboratorios ambientales.

En la práctica, la recolección de residuos se realiza en recipientes que cumplen con los siguientes requisitos:

- (1) Recipientes de plástico resistente a la corrosión
- (2) El volumen del recipiente debe estar de acuerdo con la categoría del residuo
- (3) El recipiente debe asegurar la seguridad
- (4) Debe estar rotulado de acuerdo a la categoría del residuo
- (5) Debe incluir instrucciones de almacenaje para cada categoría de residuos, por ejemplo: “almacenar a pH inferior a 7”, etc.

A continuación un ejemplo de etiqueta para un recipiente de residuos:

**Aa-1-EMC**

**Aa-1-EMC-0001**

Aa= Aa categoría

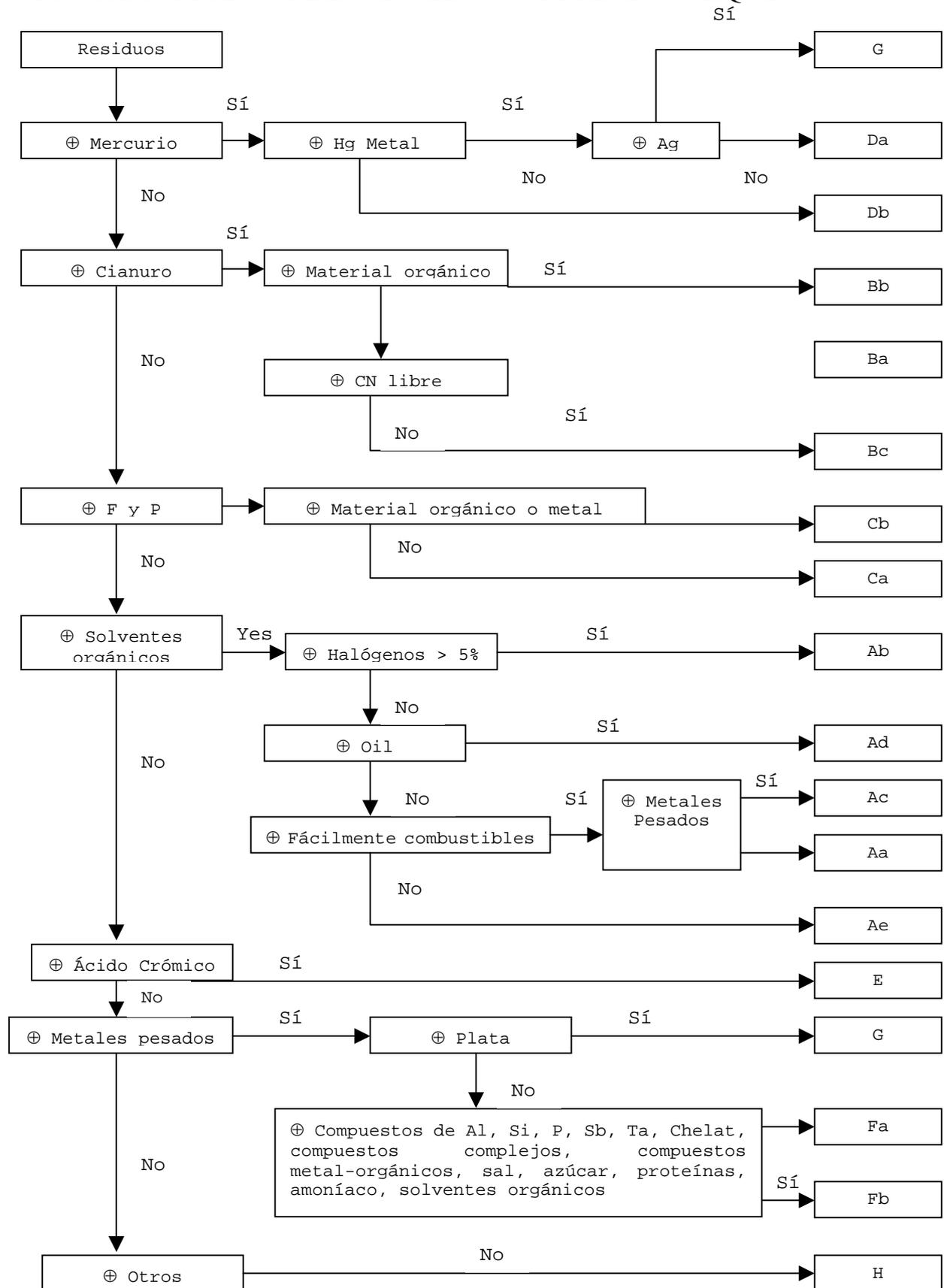
1- EMC= Laboratorio de Agua – EMC

01= número de recipiente.

Además de lo que antecede, la recolección de los residuos debe controlarse por medio de una “Hoja de Control” que debe ser llenada por el personal que elimina los mismos, siguiendo las instrucciones del organizador de la gestión de residuos. Esto resulta importante porque los contenidos de la Hoja de Control deben ser reconocidos por el organizador de la gestión de residuos como datos de las características de los residuos, que se utilizarán para determinar el tipo de procesamiento requerido.

La Hoja de Control deberá ser completada por el personal que elimina los residuos, cada vez que lo haga, y la Hoja estará a disposición de cualquier laboratorio. La Hoja se entregará luego al jefe de gestión de residuos cuando el recipiente esté lleno y sea almacenado en la sala de almacenaje.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA RECOLECCIÓN DE RESIDUOS LÍQUIDOS



Luego de identificada la fuente del residuo y de la identificación de su tarea, se deben tomar ciertos pasos para la recolección de residuos de laboratorio, a saber:

- (1) Residuos de los remanentes del análisis
  - (a) Luego de realizado el análisis, desechar el material analizado en los recipientes según lo indicado en las tablas 2,3, y 4 disponibles en el laboratorio.
  - (b) Enjuagar los utensilios de vidrio con agua limpia utilizando un atomizador para eliminar los remanentes de sustancias químicas de los mismos previo a su ingreso al área de lavado. El agua de enjuague también es desechada en recipientes según las tablas 2, 3 y 4, tal como se menciona en el paso 1.
  - (c) Llenar la “Hoja de Control de residuos”
  - (d) Colocar los utensilios de vidrio en el área de lavado
  - (e) Si el recipiente estuviera lleno, informar inmediatamente al jefe o al organizador de la gestión de residuos designado para cada laboratorio, para que el mismo sea reemplazado con uno vacío y debidamente etiquetado.
  - (f) El organizador de la gestión de residuos cambiará el recipiente lleno por uno vacío con la misma etiqueta y le asignará el número correspondiente.
  - (g) Un miembro del personal llevará el recipiente lleno al área de almacenaje y aplicará la identificación y la numeración correspondientes.
- (2) Recipientes usado para sustancias químicas
  - (a) Las botellas utilizadas para sustancias químicas deben ser enjuagadas con agua limpia y el agua de enjuague debe ser vertida en recipientes para residuos según se indica en el diagrama de flujo, bajo la supervisión del organizador de la gestión de residuos.
  - (b) Las botellas se lavan en el área de lavado.
- (3) Fragmentos de utensilios de vidrio

Los fragmentos de utensilios de vidrio deben separarse en aquellos que están contaminados con sustancias químicas y aquellos que estén limpios.
- (4) Papel de seda y de filtro

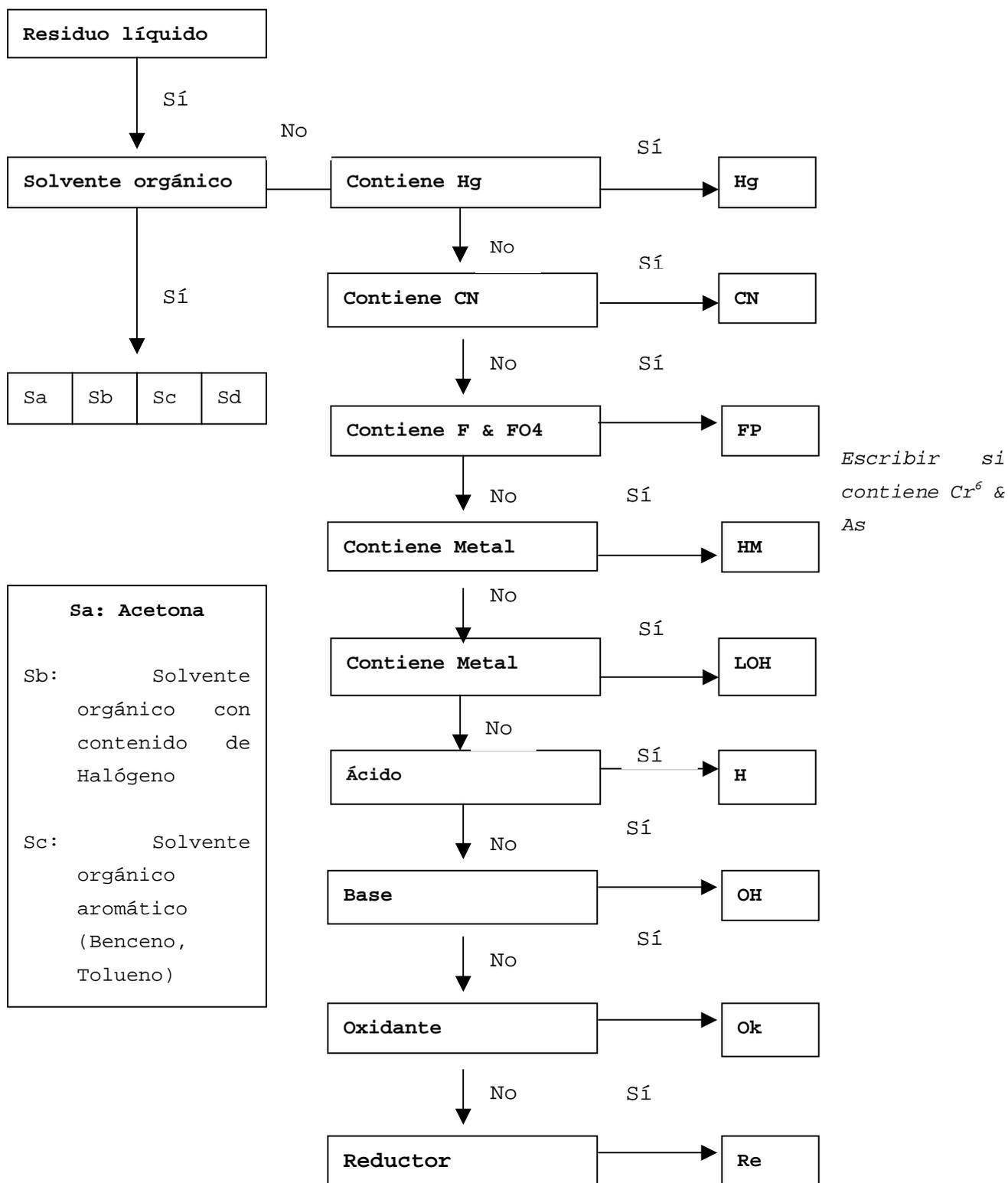
El papel de seda y de filtro contaminado por sustancias químicas debe almacenarse en un recipiente aparte.
- (5) Sustancias químicas no utilizadas

La recolección de sustancias químicas no utilizadas por no cumplir con las especificaciones o que ya no tienen más validez, debe seguir el “Diagrama de flujo

para la recolección de sustancias químicas no utilizadas” que figura a continuación. La recolección se deberá hacer en el envase original, solamente debiendo ser clasificadas.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA DISPOSICIÓN DE SUSTANCIAS QUÍMICAS

NO UTILIZADAS



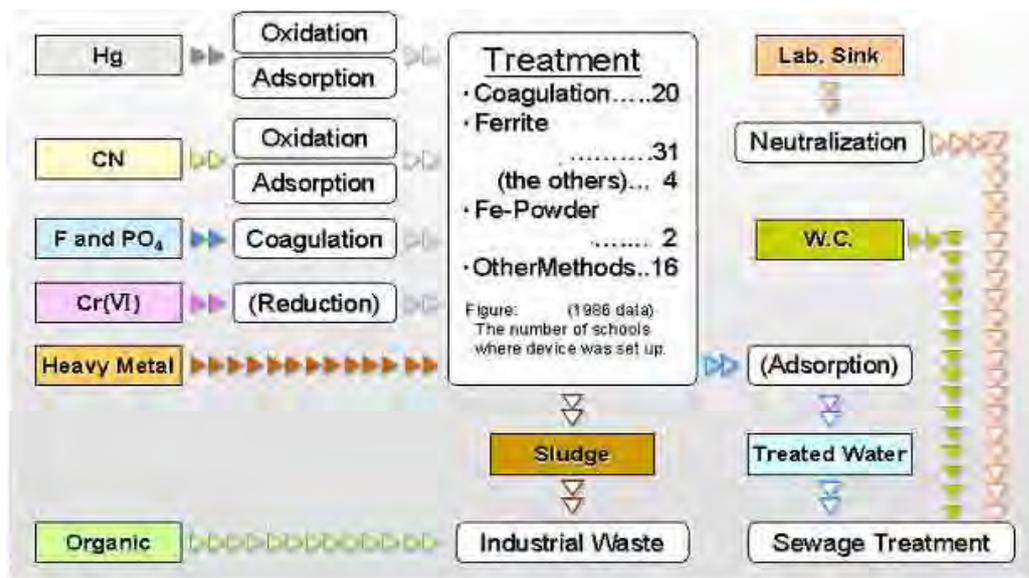
## CAPÍTULO III TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE LABORATORIO

### 3.1 Selección de Métodos de tratamiento

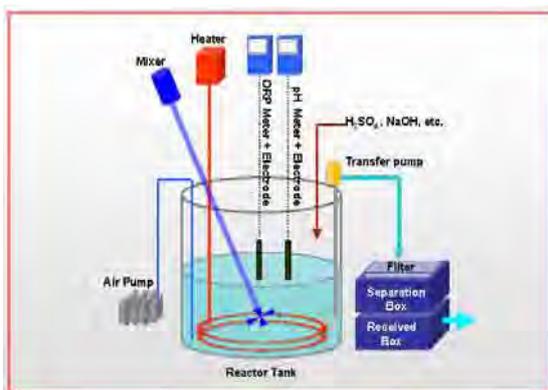
Los métodos de tratamiento pueden seleccionarse según el rendimiento, la dificultad de compra y la operación del dispositivo, tal como lo muestra la Figura 3.1. Es recomendable utilizar los métodos que figuran en color gris en la Tabla-1 del Anexo.

### 3.2 Estilo básico del dispositivo

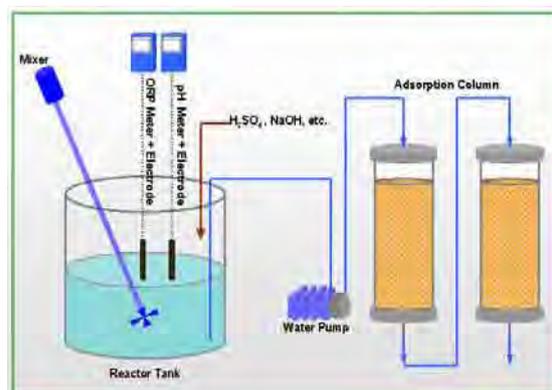
El proceso básico para la divulgación de la tecnología de tratamiento de residuos de laboratorio consiste en lanzar el dispositivo para la clase general y para los adsorbentes, tal como aparece en la Figura 3.2. Es posible introducir el dispositivo paso a paso según la necesidad de instalación del sistema de tratamiento.



**Fig.3.1 Selección de los Métodos de tratamiento**



**Tipo para uso general**



**Tipo de adsorción**

**Fig.3.2 Estilo básico del dispositivo**

### 3.3 Información General

(1) Sustancias químicas necesarias

Para comenzar el tratamiento de residuos, es necesario almacenar las siguientes sustancias químicas:

Reactivos químicos	Necesidad de 1 Tratamiento	Para 24 Tratamientos en un mes	Necesidad para un año
NaOH/Ca(OH) <sub>2</sub>	100 gr	2.400 gr	28,8 kg
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 ml	1.200 lt	14,4 L
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100 gr	2.400 ml	28,8 kg
KMnO <sub>4</sub>	10 gr	240 gr	2,88 kg
SnCl <sub>2</sub>	20 gr	480 gr	5,76 L
HNO <sub>3</sub>	20 ml	480 ml	5,76 L
Filtros	5 hojas	120 hojas	15 box
Polvo de hierro	450 gr	10.800 gr	129,6 kg
Gas Acetileno			2 tubos

(2) Aparatos necesarios para el almacenaje de residuos

Los siguientes materiales y aparatos son necesarios para almacenar los residuos generados por las actividades del laboratorio: (i) Recipiente 50 L, (ii) Bolsa plástica grande y (iii) Balde grande 50 L.

## CAPÍTULO IV      DESCARGA DE RESIDUOS TRATADOS

### 4.1      General

Toda el agua residual del laboratorio descargada al cuerpo de agua debería cumplir con los estándares nacionales y locales, tal como lo muestra la Tabla-6 adjunta en el ANEXO. Dichos estándares están diseñados para proteger las aguas superficiales y para mantener la calidad de las aguas residuales provenientes del sistema de tratamiento de aguas residuales.

### 4.2      Punto de descarga

En Japón, el agua tratada se descarga generalmente en el alcantarillado. Análogamente, el agua tratada por medio del dispositivo puede descargarse en el sistema.

### 4.3      Contralor de la calidad del agua residual

Es necesario controlar la calidad del agua tratada y del agua final de descarga en los puntos que aparecen en la Figura 4.1 y confirmar la normativa.



**Fig.4.1      Puntos de muestreo para el contralor de la calidad del agua residual**

Estos datos de monitoreo deberían ser registrados e informados a los responsables. Si la calidad del agua residual tratada excede los criterios para la descarga, se deberá realizar un estudio para confirmar el funcionamiento correcto del sistema de tratamiento y se deberán tomar medidas paliativas para recuperar el sistema.

## **CAPÍTULO V**

## **MINIMIZACIÓN DE LOS RESIDUOS**

### **5.1 General**

La minimización de los residuos supone una reducción del volumen y de los peligros físicos así como también de la toxicidad del material. El Laboratorio, en tanto generador de residuos peligrosos, debe hacer lo posible por integrar la prevención de la contaminación a la gestión del laboratorio.

La minimización de residuos tiene varias ventajas. Menores cantidades de residuos significan un menor impacto en el medio ambiente al momento de la eliminación. La minimización de los residuos conduce a condiciones más seguras en el laboratorio y en el manejo y transporte de los residuos. También reduce los costos de eliminación, beneficiando así a todos los integrantes de la comunidad del laboratorio. Las actividades de minimización de residuos se pueden agrupar en cuatro grandes categorías:

- (1) Consideración del volumen de las muestras
- (2) Tratamiento para reducir los peligros
- (3) Sustitución de materiales por otros menos peligrosos
- (4) Cambios en los procedimientos para minimizar la generación
- (5) Prácticas de gestión de laboratorio mejoradas

### **5.2 Consideración del volumen de las muestras**

El volumen de las muestras que llegan al laboratorio de la mano de los consumidores debe ser limitado en cantidad, suficiente para llevar a cabo el análisis. Por lo tanto, el laboratorio debe tener una lista de volúmenes de muestra requeridos para cada parámetro en un lote de análisis particular (duplo, recuperación, etc.) y la misma debe ser comunicada al consumidor.

Se debe realizar un acuerdo con el consumidor en cuanto a que las muestras sobrantes, luego de realizado el análisis, se devolverán al consumidor en el momento en que se le entrega el certificado de los resultados de las pruebas, o que se le devolverá ni bien deje de ser necesario.

### **5.3 Tratamiento para reducir los peligros**

El último paso en un procedimiento experimental debería incluir métodos de tratamiento para reducir o eliminar los peligros de los productos secundarios de los experimentos. Es recomendable eliminar los corrosivos de los residuos a través de la neutralización. Es posible neutralizar pequeñas cantidades de ácidos inorgánicos - clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico – y arrojarlas por el desagüe. Sin embargo no se debe arrojar jamás ácido

crómico por el desagüe, aún si ha sido neutralizado. Bases tales como el sodio, el amoníaco y el hidróxido de potasio se pueden neutralizar también y arrojarse por el desagüe. Las cantidades de oxidantes de laboratorio se pueden tratar en el laboratorio, así como también las pequeñas cantidades de materiales reactivos al agua y pirofóricos.

Es posible reducir la toxicidad de algunos compuestos. El cianuro de sodio se puede tratar para transformarse en cianato de sodio; el bromuro de etidio puede reducirse a un residuo no mutágeno; los residuos de epoxi monómeros pueden ser polimerizados y transformados en un sólido seguro.

Otras técnicas incluyen el tratamiento de residuos de organo-sulfuros con blanqueadores para reducir los olores, desactivar compuestos organo-metálicos y obtener metales, especialmente plata de las soluciones fotográficas.

#### **5.4 Sustitución y eliminación**

Es necesario minimizar los residuos peligrosos sustituyéndolos por materiales menos peligrosos en los experimentos. Esto conlleva la ventaja secundaria de mejorar la seguridad laboral. Se recomiendan las siguientes sustituciones: – Utilizar detergentes biodegradables o limpiadores sin contenido de cromo para los utensilios de vidrio, y utilizar detergentes biodegradables tales como el Alconox en lugar de baños a base de etanol. Utilizar conservantes que no sean a base de mercurio. Utilizar termómetros de líquido rojo (alcohol), metal, o digitales. Reemplazar el dicromato de sodio con hipoclorito de sodio. Reemplazar el benceno con alcoholes. Reemplazar el tetracloruro de carbono con cyclohexano. Reemplazar el formaldehído con etanol para la conservación de especímenes biológicos. Utilizar pinturas a base de agua en lugar de pinturas a base de aceite. Eliminar el uso de pigmentos que contengan metales pesados en actividades artísticas. En los laboratorios de fotografía, eliminar la plata de los desechos a través de la recuperación. En laboratorios didácticos, eliminar los experimentos que utilizan metales pesados; sustituirlos con hierro, cobalto, cobre, etc. Reemplazar cócteles biodegradables de centelleo líquido con cócteles a base de xileno o tolueno. Tratar de reemplazar los solventes clorados por solventes no clorados.

#### **5.5 Cambios en los procedimientos**

Los residuos pueden minimizarse a través de la implementación de cambios en los procedimientos, tales como: 1. Utilizar procedimientos de micro-escala o simplemente reducir la magnitud de los experimentos. 2. Destilar los solventes gastados para su reutilización. 3. Separar los residuos halogenados de los no-halogenados. 4. Separar los líquidos orgánicos de los residuos inorgánicos. 5. Separar los residuos muy tóxicos (cianuro de potasio, acroleína, etc.) de los menos tóxicos. 6. No mezclar los residuos químicos con los residuos normales de oficina ni con restos de comida (todos los residuos contaminados con materiales peligrosos se consideran residuos peligrosos). 7. Evitar el uso de reactivos o pinturas que contengan metales pesados. 8. Utilizar un solvente gastado para

el enjuague inicial de los utensilios de vidrio y solvente fresco solamente para el enjuague final. 9. Comprar las botellas solamente a aquellas empresas que acepten su devolución cuando estén vacías. 10. Reutilizar los reveladores en laboratorios de fotografía. 11. Recuperar metales para su reciclaje o reutilización por precipitación.

## **5.6 Prácticas de gestión**

Una buena gestión de laboratorio puede enfocarse, en gran medida, a evitar la generación innecesaria de residuos. Pedir únicamente la cantidad de material que se va a utilizar. Muchas sustancias químicas tienen una vida de estante limitada. Por ejemplo, el di-etil éter puede comenzar a formar peróxidos varios meses después de abierto. Esto resulta especialmente importante para los formadores de peróxidos y los materiales reactivos. Es mucho más seguro y más económico desechar un líquido inflamable que desechar un líquido inflamable que contiene peróxidos.

Una sola persona debería encargar las sustancias químicas para un grupo, para reducir la duplicación de pedidos. Es necesario llevar un inventario actualizado de todas las sustancias químicas del laboratorio, de modo de no hacer pedidos innecesarios. Esta es una práctica altamente recomendable y un requisito legal para algunos grupos. Es importante compartir las sustancias excedentes y vigentes con otros grupos. Mantener los recipientes rotulados para que no devengan sustancias desconocidas cuyo análisis sería muy costoso.

Finalmente, resulta esencial recordar que la minimización de los residuos comienza en el momento en que se planifica el experimento, y tener en cuenta que la cantidad y la calidad de residuos que se generarán para poder ajustar el diseño experimental para su minimización.

## REFERENCIAS

- 1) Final Report "Laboratory Waste Management Guide" Local Hazardous Waste Management Program in King County USA, July 2005.
- 2) Law & Regulation, Ministry of Environment (KLH) second edition.

## ***ANEXO***



**Tabla I. Categorías de residuos de los laboratorios ambientales**

<b>Categoría</b>	<b>Componente</b>	<b>Observaciones</b>
<b>Aa:</b> Solventes orgánicos e inflamables	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Hidrocarburos alifáticos: Éter petróleo, Hexano, Heptano, Octano, y otros compuestos similares</li> <li>2. Compuestos Alifáticos con contenido de oxígeno, Acetil alcohol, acetona, Metil Etil Keton, Acético, Ester, etc.</li> <li>3. Compuestos Alifáticos con contenido de Nitrógeno: Acetonitrilo y otros compuestos similares.</li> <li>4. Hidrocarburo aromático: benceno, tolueno, xileno, estireno, y otros compuestos similares.</li> <li>5. Compuestos aromáticos que contienen Nitrógeno: piridina y otros compuestos similares.</li> <li>6. Otros: Solventes orgánicos que contienen Sulfuro, Crudo, y otros compuestos similares.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> <li>■ Escribir “Inflamable” en la etiqueta.</li> <li>■ Evitar el contacto con la luz solar.</li> </ul>
<b>Ab:</b> Solventes orgánicos que contienen Halógeno.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Compuestos alifáticos con contenido de Halógeno: Cloroformo, metil cloruro, diclorometano, tetra-cloruro de carbono, metil bromuro, metil-ioduro y otros compuestos similares.</li> <li>2. Compuestos cromáticos que contienen Halógeno: Clorobenceno, Benzil cloruro, y otros compuestos similares.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Concentración de halógeno &gt; 5%</li> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>
<b>Ac:</b> Solventes orgánicos con contenido de metales pesados	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Con contenido de metales pesados y solventes orgánicos &gt; 5%</li> <li>2. Solvente orgánico de compuesto de quelato de metales pesados: MIBK + DDTC + metales pesados, Cloroformo + ditizona + metales pesados, Butil acetato + DDTC + metales pesados.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>
<b>Ad:</b> Aceite	Kerosén, aceite mineral, aceite de farol, aceite de creosota, aceite de husillos, aceite de turbina, aceite de transformador, aceite mecánico, aceite de motor, y otros compuestos similares, aceites vegetales y animales.	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> <li>■ Escribir “Inflamable” en la etiqueta.</li> <li>■ Evitar el contacto con la luz solar.</li> <li>■ Mantener alejado de los PCB</li> </ul>

<b>Ae:</b> Agua orgánica no combustible	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Aguas residuales que contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos.</li> <li>2. Aguas residuales que contienen pequeñas cantidades de halógenos (&lt;5%)</li> </ol>	<p>Aguas residuales contienen pequeños volúmenes de hidrocarburo.</p> <p>Aguas residuales que contiene pequeños volúmenes de halógeno (&lt;5%)</p> <p>Otros compuestos orgánicos.</p>
---	--	---

#### Categoría B (Cianuro)

Categoría	Componente	Observaciones
<b>Ba:</b> Cianuro Inorgánico	1. Cianuro libre: Cianuro de Sodio, Cianuro de Potasio, y otros compuestos similares. (Si contienen materiales inorgánicos, poner en recipiente Bb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> <li>■ Almacenar a un pH &gt; 10.5</li> </ul>
<b>Bb:</b> Cianuro compuesto con contenido de materiales orgánicos	1. Cianuro con contenido de materiales orgánicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> <li>■ Almacenar a un p &gt; 10.5</li> </ul>

#### Categoría C (Fluoruro y Fósforo)

Categoría	Componente	Observaciones
<b>Ca:</b> Fluoruro o Fósforo inorgánico	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Fluoruro inorgánico y sus compuestos: Ácido hidrofúorico, compuesto de Boro-Fluoruro, compuesto de Silicio-Fluoruro compuesto y otros compuestos similares.</li> <li>2. Compuesto de Fósforo inorgánico: fosfato tampón y otros compuestos similares.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>
<b>Cb:</b> Fluoruro o fósforo con contenido de materiales orgánicos o metales pesados	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Compuesto de Fluoruro orgánico: ácido trifluoro acético, y otros compuestos similares.</li> <li>2. Compuestos organo-fosforados</li> <li>3. Fluoruro o fosfato con contenido de materiales orgánicos</li> <li>4. Fluoruro o fósforo con contenido de metales pesados.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>

#### Categoría D (Mercurio)

Categoría	Componente	Observaciones
<b>Da:</b> Mercurio metal	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Metal Mercurio, Mercurio amalgamado, de termómetro, manómetro y otros compuestos similares.</li> <li>2. Compuestos de Mercurio inorgánico: Cloruro de mercurio, Reactivo Nessler y otros compuestos similares.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Almacenar en recipiente que pueda ser cubierto y llenado de agua (para metal Hg)</li> </ul>

<b>Db:</b> Mercurio orgánico	Mercurio orgánico y otros compuestos similares	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> <li>■ El mercurio orgánico, en particular el alcal mercurio, debe almacenarse separado y transformarse en mercurio inorgánico utilizando ácido-permanganato.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>■</li> </ul>

#### Categoría E (Ácido crómico)

Categoría	Componente	Observaciones
<b>E:</b> Ácido crómico	Aguas residuales con contenido de Ácido crómico (el fosfato de cromo debe almacenarse en un recipiente Cb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>

#### Categoría F (Metales pesados)

Categoría	Componente	Observaciones
<b>Fa:</b> Metales pesados inorgánicos	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Compuestos de metales: Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Ba, Pb, Bi, Ce, Gd.</li> <li>2. Con contenido de una pequeña cantidad de compuestos metálicos de Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, La, Sm</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>
<b>Fb:</b> Metales pesados con contenido de materiales orgánicos	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Compuestos de metales: Al, Si, P, Sb, Ta, y compuestos de quelato, compuestos complejos.</li> <li>2. Compuestos de metales pesados con contenido de compuestos orgánicos, azúcar, proteínas, grasas, amoníaco y solventes orgánicos.</li> <li>3. Si tienen contenido de Arsénico tales como el Cacodil ácido, registrarlo en el formulario.</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.</li> </ul>

**Categoría G (Ácidos y Bases)**

<b>Categoría</b>	<b>Componente</b>	<b>Observaciones</b>
<b>G:</b> Plata	Plata y/o compuestos similares	■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.

**Categoría H (Otros)**

<b>Categoría</b>	<b>Componente</b>	<b>Observaciones</b>
<b>H:</b> Otros	1. Aquellos que no se incluyen en las categorías que anteceden.	■ Registrar pH y todos los componentes en la planilla.

A continuación un ejemplo e Hoja de Control.

### Hoja de Control de la Disposición de Residuos

Nombre del Laboratorio: ... Agua.....

Categoría: ... G-1-EMC-0001

Volumen: ... 20 litros

Fuente del residuo	Método de trabajo (Análisis en diagrama de flujo)	Composición del reactivo (Concentración)	pH del Residuo	Fecha de Disposición	Vol. (ml)	Personal
1. DQO Análisis de la muestra	<p>Muestra</p> <p>↓</p> <p>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p> <p>↓</p> <p>+ HgSO<sub>4</sub></p> <p>↓</p> <p>+ AgSO<sub>4</sub></p> <p>↓</p> <p>+ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></p> <p>↓</p> <p>▼</p> <p>Destrucción</p> <p>↓</p> <p>▼</p> <p>Espectro-fotómetro</p>	<p>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (M), AgSO<sub>4</sub> (M), HgSO<sub>4</sub> (M), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M)</p>				

**Tabla 2. Categorías de los residuos de los laboratorios de calidad de aguas**

<b>No.</b>	<b>FUENTE DEL RESIDUO</b>	<b>MÉTODO DE ANÁLISIS</b>	<b>CATEGORÍA del RESIDUO</b>
1.	Análisis de Cloruro	Argentometría de Mohr	
	a. Estandarización del Cloruro		G
	b. Análisis de prueba de la muestra, Cloruro < Estándar de calidad		G
	c. Análisis de prueba de la muestra Cloruro > Estándar de calidad		G
2.	Análisis de Sulfuro	Amino ácido sulfúrico	
	a. Estándar del Sulfuro		Cb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Sulfuro < Estándar de calidad		Cb
3.	Estándar de silicio	Milibdosiliciato	
	a. Estándar de silicio		Fb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Silicio < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, Silicio > Estándar de calidad		Fb
4.	Análisis del Fosfato total	Molibdato de Amonio	
	a. Fosfato estándar		Cb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Fosfato < Estándar de calidad		Fb
	c. Análisis de prueba de la muestra, Fosfato > Estándar de calidad		Cb
5.	Análisis de detergentes	Azul de metileno	
	a. Estándar de detergentes		Ad
	b. Análisis de prueba de la muestra, Detergente < Estándar de calidad		Ad
	c. Análisis de prueba de la muestra, Detergente > Estándar de calidad		Ad
6.	Análisis de Dureza total	EDTA tritrimétrico	
	a. Análisis de prueba de la muestra, Dureza < Estándar de calidad		H
	b. Análisis de prueba de la muestra, Dureza > Estándar de calidad		Fb
7.	Análisis de P-Alcalinidad	Titrimétrico	
	a. Estándar de P-Alcalinidad		Fa
	b. Análisis de prueba de la muestra, P-Alcalinidad < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, P-Alcalinidad > Estándar de calidad		H
8.	Análisis de m-Alcalinidad	Titrimétrico	
	a. Estándar de m-Alcalinidad		Fa
	b. Análisis de prueba de la muestra, m-Alcalinidad < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, m-Alcalinidad > Estándar de calidad		H
9.	Análisis de Metales pesados	AAS	
	a. Estándar de Metales pesados		Fa
	b. Análisis de prueba de la muestra,		H

	Metales pesados < Estándar de calidad		
	c. Análisis de prueba de la muestra, Metales pesados > Estándar de calidad		H
10.	Análisis de Mercurio	Vapor frío	
	a. Estándar de Mercurio		Da
	b. Análisis de prueba de la muestra, Mercurio < Estándar de calidad		Fb
	c. Análisis de prueba de la muestra, Mercurio > Estándar de calidad		Da
11.	Análisis de Cr <sup>6+</sup>	Difenil Carbácido	
	a. Estándar de Cr <sup>6+</sup>		Fa
	b. Análisis de prueba de la muestra, Cr <sup>6+</sup> < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, Cr <sup>6+</sup> > Estándar de calidad		Fb
12.	Análisis de Fluoruro	Rojo Alizarin	
	a. Estándar de Fluoruro		Cb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Fluoruro < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, Fluoruro > Estándar de calidad		Cb
13.	Análisis de Amoníaco	Azul Indo Fenol	
	a. Estándar de Amoníaco		Fb
	b. Residuo del proceso de destilación		Fa
	c. Análisis de prueba de la muestra, Amoníaco < Estándar de calidad		Fb
	d. Análisis de prueba de la muestra, Amoníaco > Estándar de calidad		Fb
14.	Análisis de DQO	K-Bicromato	
	a. Estándar de DQO		G
	b. Análisis de prueba de la muestra, DQO < Estándar de calidad		G
	c. Análisis de prueba de la muestra, DQO > Estándar de calidad		G
15.	Análisis de DOB	Winker	
	a. Análisis de prueba de la muestra, DOB < Estándar de calidad		Fb
	b. Análisis de prueba de la muestra, DOB < Estándar de calidad		Fb
16.	Análisis de Color	Pt-Co (Colorimetría)	
	a. Estándar de Color		Fa
17.	Análisis de Nitrito		
	a. Estándar de Nitrito		Ab
	b. Análisis de prueba de la muestra, Nitrito < Estándar de calidad		Ab
	c. Análisis de prueba de la muestra, Nitrito > Estándar de calidad		Ab
18.	Análisis de Fenol	Amino Antipirina	
	a. Estándar de Fenol		Bb
	b. Residuo del proceso de destilación		Cb
	c. Análisis de prueba de la muestra, Fenol < Estándar de calidad		Bb

	d. Análisis de prueba de la muestra, Fenol > Estándar de calidad		Bb
19.	Análisis de Sulfato	Turbidimetría	
	a. Estándar de Sulfato		Ab
	b. Análisis de prueba de la muestra, Sulfato < Estándar de calidad		Ab
	c. Análisis de prueba de la muestra, Sulfato > Estándar de calidad		Ab
20.	Análisis de Cianuro	Piridina Pirazolón	
	a. Estándar de Cianuro		Bb
	b. Residuo del proceso de destilación		Cb
	c. Análisis de prueba de la muestra, Cianuro < Estándar de calidad		Cb
	d. Análisis de prueba de la muestra, Cianuro > Estándar de calidad		Bb
21.	Análisis de Nitrato	Brusin Sulfato	
	a. Nitrato Estándar		Fb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Nitrato < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, Nitrato > Estándar de calidad		H
22.	Análisis de Aceite y Grasa	Gravimetría (n-Hexano)	
	a. Análisis de prueba de la muestra, remanentes de la extracción		H
23.	Análisis de Nitrógeno total		
	a. Estándar de Nitrógeno total		Fa
	b. Análisis de prueba de la muestra, Nitrógeno total < Estándar de calidad		Fa
	c. Análisis de prueba de la muestra, Nitrógeno total > Estándar de calidad		Fa
24.	Análisis de TOC	Conductividad	
	a. Estándar de TOC		H
	b. Análisis de prueba de la muestra, TOC < Estándar de calidad		Fa
	c. Análisis de prueba de la muestra, TOC > Estándar de calidad		H
25.	Análisis de Arsénico	AAS-Sin llama	
	a. Estándar de Arsénico		Fb
	b. Análisis de prueba de la muestra, Arsénico < Estándar de calidad		H
	c. Análisis de prueba de la muestra, Arsénico > Estándar de calidad		Fb