

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS**



**TRABAJO PARA OBTAR AL TITULO DE LICENCIADO
EN CIENCIAS QUIMICAS**

*EVALUACIÓN Y VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE DIGESTION DE SUELOS
PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA*

POR:

UNIV. EFRAIN F. BLANCO COARITI

TUTORES: Lic. Jorge Quintanilla Aguirre

Lic. Cristian Herbas

Lic. Pablo Morales

LAPAZ - BOLIVIA

2009

Este trabajo esta dedicado a Dios que me dio

la fuerza y la sabiduria de todos los días

AGRADECIMIENTOS

Al que me dio la vida, pilar de mis días que junto a mi comparte momentos de aflicción y felicidad Gracias...

A las personas, Instituciones y Proyectos que fueron parte del desarrollo de este trabajo. Al Lic. Jorge Quintanilla, Dr. María Eugenia García "Coordinadores del Proyecto Caminar"; al Lic. Cristian Herbas, Lic. Pablo Morales y Lic. Cesar Calderón "Laboratorio Químico -IGEMA". Gracias por su apoyo y colaboración.

Al motor de mi vida; A mi familia – Mis Hermanos; Margarita, Antonia, Simuqui, Lucho, Kupachs y mi más querida Nata. A mis padres Faustino y Florentina Gracias...

A la personita especial en mi vida Angelica, por su apoyo, comprensión, colaboración y cariño. Gracias...

A mis amigos: Mac, Oswaldo, Mauricio, Liliana, Israel. Gracias por el apoyo que me dieron.

RESUMEN

En el presente trabajo la adecuada determinación de elementos traza en suelos está ligada a la validación de metodologías de digestión. Se emplearon dos Materiales de Referencia Certificados (Anexo B) por Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories. Estos materiales de referencia, C17-3 y C17-4, fueron aplicados en la validación de tres procedimientos de digestión, proporcionados por el *Laboratorio Químico del IGEMA*:

Método A; referenciado por la EPA asignado como el método 3050B (Parte A), **Método B** Referenciado por la EPA asignado como el método 3050B (Parte B) y el **Método C**, fue obtenido de la *Environmental Protection Agency* (EPA) con el registro 3050A. Para la cuantificación de los elementos traza se empleó la técnica inductividad acoplada por plasma-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

La evaluación y comparación de los resultados alcanzados en el trabajo permitieron seleccionar dos de los tres métodos empleados, los métodos A y C.

La adecuada extracción y determinación de elementos traza como Cr, Cu, Pb, Sr y Ba por el método A y Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sr y Ba. Por el método C en los suelos analizados permitieron calcular las condiciones requeridas en una validación de métodos como ser la linealidad, exactitud, precisión, límite de detección y límite de cuantificación de tal forma estos parámetros permitieron establecer al método C como método de referencia por la mayor precisión y exactitud en relación al método A que es asignado como método de comparación.

El método B no quedó descartado más aun es un método específico para Pb y As por los porcentajes de recuperación alcanzados por este método.

Comparativamente, cada uno de estos métodos tiene ventajas y desventajas, de manera general ya que son métodos convencionales de extracción de elementos traza en matrices sólidas.

ÍNDICE	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	3
3.1 Norma ISO/ IEC17025.....	4
3.1.1 Requisitos relativos a la gestión.....	6
3.1.2 Requisitos Técnicos.....	7
3.1.3 Manual de Procedimientos de laboratorio.....	10
3.1.4 Requisitos Técnicos para Laboratorios de Análisis Químico.....	11
3.2 Validación de Métodos Químicos.....	12
3.2.1 Objetivo.....	12
3.2.2 Validación del método.....	13
3.2.3 Criterios.....	14
3.2.4 Diseño.....	16
3.2.5 Ejecución.....	16
3.2.6 Informe.....	16
3.2.7 Requisitos a cumplir en el proceso de validación.....	17
3.2.8 Acreditación y certificación.....	27
3.3 Organizaciones Internacionales de Cooperación para la Acreditación.....	28
4. REFERENCIAS DEL ANALISIS.....	30
4.1 Preparación del material y equipos de laboratorio para un adecuado proceso de extracción y análisis.....	30
4.2 Métodos de digestión de suelos.....	31
5. CALCULOS.....	33
5.1 Cálculo de la Linealidad.....	33
5.2 Cálculo de la Exactitud.....	33
5.3 Cálculo de la Precisión.....	34
5.4 Límite de Detección.....	35
5.5 Límite de Cuantificación.....	35
6. RESULTADOS.....	36
6.1 Linealidad.....	36
6.2 Precisión.....	44
7. CONCLUSIONES.....	47

CAPACITACION Y ENTRENAMIENTO EN ANALISIS INSTRUMENTAL.

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE
ABSOCION ATOMICA (AAS- LLAMA).....49

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE
ABSOCION ATOMICA HORNO DE GRAFITO (EAA- HG).....54.

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

GENERACIÓN DE HIDRUROS.....60

BIBLIOGRAFIA.....65

ANEXOS.....69

1. INTRODUCCION.

Actualmente la química analítica constituye una fuente importante de información que tiene una repercusión inmediata en la vida cotidiana, esta información puede resultar de utilidad para la resolución de problemas de tipo científico, técnico, ambiental o sanitario, puede constituir un soporte imprescindible para organismos responsables de protección del medio ambiente y de la salud de las personas (medicamentos, alimentos, etc.). Para que todo ello sea posible, resulta imprescindible que la información suministrada por la química analítica sea adecuada (Valedera, validada) a la aplicación que se le quiere dar. Así la información obtenida conducirá a la resolución del problema. [1]

[2]La adecuada determinación de elementos traza en suelos está estrechamente ligada con el procedimiento de digestión-extracción empleado, por lo que la validación de metodologías de digestión en los laboratorios dedicados a la investigación y a la determinación rutinaria de elementos traza en matrices sólidas (v.g .suelos, sedimentos, tejidos de animales y vegetales) son procesos que al ser críticos, deben hallarse bajo control analítico y estadístico para evitar posibles interferencias, ya sea por contaminación y/o pérdida de analitos, que afectarían directamente la exactitud de los resultados y por lo tanto el diagnóstico final.

El empleo de procedimientos adecuados de disolución de la muestra, debe permitir la solubilización de los analitos, sin producir incrementos no deseados de concentración (contaminación) o pérdidas por volatilización y/o solubilización incompleta.

El de cuantificar elementos traza en suelos, viene asociado primero a la complejidad del medio en el cual se encuentran estos, el fenómeno de extracción de un constituyente químico de un suelo, es dependiente puramente de la química del mismo; de igual forma, la determinación de los constituyentes viene relacionado estrechamente con el método analítico, el cual a su vez es función de la concentración de los analitos y a la presencia de sustancias interferentes (efectos de matriz).

2. OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Evaluar tres procedimientos de extracción de elementos traza en suelos para seleccionar el o los métodos apropiados para cada analito y validar el método seleccionado.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- ✓ Preparar el material y equipos de laboratorio para un adecuado proceso de extracción y análisis.
- ✓ Limpiar el material de laboratorio requerido.
- ✓ Calibrar las micro pipetas de volumen variable y volumen fijo.
- ✓ Establecer condiciones óptimas para la determinación de elementos traza por inductividad acoplada por plasma-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

- ✓ Desarrollar los tres métodos de digestión seleccionados
- ✓ Evaluar y contrastar los tres métodos de digestión húmeda de suelos para la determinación de elementos traza.
- ✓ Seleccionar el método de referencia y el método de comparación
- ✓ Validar el método de comparación

3. REVISIÓN BIBLIOGRAFÍA.

Actualmente la química analítica constituye una fuente importante de información que tiene una repercusión inmediata en la vida cotidiana, esta información puede resultar de utilidad para la resolución de problemas de tipo científico, técnico, ambiental o sanitario, puede constituir un soporte imprescindible para organismos responsables de protección del medio ambiente y de la salud de las personas (medicamentos, alimentos, etc.). Para que todo ello sea posible, resulta imprescindible que la información suministrada por la química analítica sea adecuada (Valedera, validada) a la aplicación que se le quiere dar. Así la información obtenida conducirá a la resolución del problema. [1]

La necesidad de información valedera, permitió el origen de entidades internacionales como: la *International Organization for Standardization (ISO)*, que emitió normas como la **ISO/IEC 17025**. [3]. Cuyos objetivos y campo de aplicación son:

a) Esta Norma Internacional establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o de calibraciones, incluido el muestreo. Cubre los ensayos y las calibraciones que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio.

b) La norma internacional es aplicable a todas las organizaciones que realizan ensayos o calibraciones. Éstas pueden ser, por ejemplo, los laboratorios de primera, segunda y tercera parte, y los laboratorios en los que los ensayos o las calibraciones forman parte de la inspección y la certificación de productos.

Esta Norma Internacional es aplicable a todos los laboratorios, independientemente de la cantidad de empleados o de la extensión del alcance de las actividades de ensayo o de calibración. Cuando un laboratorio no realiza una o varias actividades contempladas en esta Norma Internacional, tales como el muestreo o el diseño y desarrollo de nuevos métodos, los requisitos de los apartados correspondientes no se aplican.

c) Las notas que se concluyen proporcionan aclaraciones del texto, ejemplos y orientación. No contiene requisitos y no forman parte integral de esta Norma Internacional.

d) Esta Norma Internacional es para que la utilicen los laboratorios cuando desarrollan los sistemas de gestión para sus actividades de calidad, administrativa y técnicas. También puede ser utilizada por los clientes del laboratorio, las autoridades reglamentarias y los organismos de acreditación cuando confirman o reconocen la competencia de los laboratorios. Esta Norma Internacional no está destinada a ser utilizada como la base para la certificación de los laboratorios [3].

Como se puede comprobar un requisito es la “**Validación del Método de Ensayo**”. Que se basa en el desempeño de su aplicación o en datos de validación documentados, como ser: el límite de detección, la precisión, la exactitud y la recuperación. Además establece otros requisitos como: el contenido del método de ensayo, el método de calibración, el método de control de Calidad, etc. Indicando en primer lugar que el laboratorio debe aplicar métodos apropiados que abarquen todas las etapas de ensayo, desde la toma de muestras hasta el análisis estadístico de los resultados, y que cuando sea necesario, dichos métodos estarán descritos en unas instrucciones de trabajo a disposición de las personas implicadas en su aplicación.

3.1 Norma ISO/ IEC 17025 [3]

En 1987 se generan normas que son herramientas de apoyo en el desarrollo de sistemas de aseguramiento y gestión de la calidad y que son las normas ISO 9000.

En 1982 la Guía ISO 25 para el caso de los laboratorios, actualmente sustituida por la norma ISO/ IEC 17025: “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”.

La norma ISO vigente en los países de la región para acreditar laboratorios es la ISO/ IEC

17025/1999 “General requirements for competence of calibration and testing laboratories”. Esta norma se ha elaborado por consenso internacional, opera bajo un sistema de calidad, evalúa la competencia técnica del laboratorio, los laboratorios acreditados tienen la capacidad de generar resultados válidos y hay un reconocimiento mutuo con otros laboratorios del mundo.

En mayo del 2005 ISO publicó la versión 2005, el cambio más importante es el requisito explícito referente al mejoramiento continuo del sistema de gestión y a la comunicación con el cliente. Ahora la norma indica en forma explícita que esta norma no es para efectuar certificación.

ILAC (Cooperación Internacional para la Acreditación de Laboratorios) ha definido un período de transición de dos años para que los laboratorios cumplan los requisitos de la nueva norma e igual definición adoptó IAAC (Cooperación Interamericana de Acreditación), por lo tanto los organismos de acreditación miembros de estas organizaciones adoptan la misma definición.

En la calidad intervienen factores económicos, técnicos y humanos. El motor del sistema de calidad son las personas.

Para llevarla a cabo se requiere que las organizaciones no sean rígidas, que los directivos tengan liderazgo y propicien el cambio cultural para que se trabaje en equipo, que todos los integrantes se responsabilicen de sus actividades.

La aceptación de los resultados de ensayo y de calibración entre países debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen esta norma y obtienen la acreditación de organismos que han firmado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes que utilizan esta norma en otros países.

El uso de esta norma facilitará la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos.

3.1.1 Requisitos Relativos a la Gestión.

3.1.1.1 Independencia de juicio y Sistema de Calidad

La dirección del laboratorio debe asegurar que la misma y el personal estén libres de presiones e influencias que puedan perjudicar la calidad de su trabajo y la confidencialidad de la información (Punto 4.1.5); y su: compromiso con la buena práctica profesional y calidad de los ensayos, incluyendo la declaración de política de calidad, estableciendo las funciones y responsabilidades para el cumplimiento de la norma. (Punto 4.2).

3.1.1.2 Control de la Documentación

Se debe asegurar el control de la documentación, la aprobación y emisión de los documentos, examinar periódicamente, tener procedimientos para realizar y controlar las modificaciones.

El Responsable de calidad, es el encargado de la gestión de la documentación del sistema de calidad, de actualizar y mantener vigente la documentación. Registrar el estado de los documentos actualizados y vigentes y, la distribución de las copias controladas de los manuales (Punto 4.3).

3.1.1.3 Compras de servicios y de suministros

El laboratorio debe contar con políticas y procedimientos para selección y compra de servicios y suministros. Recepción y almacenamiento de reactivos y materiales; no deben ser utilizados sin inspección o verificación previa. Evaluar a los proveedores; conservar los registros de evaluaciones y elaborar una lista con los proveedores aprobados (Punto 4.6).

3.1.1.4 Control de trabajos de ensayos o de calibraciones no conformes

Identificar el trabajo no conforme, asignar responsabilidades y autoridades para la gestión del trabajo no conforme, definir y tomar acciones, evaluar la importancia del trabajo no conforme, tomar acciones correctivas inmediatamente, si es necesario notificar al cliente y anular trabajo, designar al responsable para autorizar re anulación del trabajo (Punto 4.9).

El laboratorio debe mejorar continuamente la eficacia de su sistema de gestión mediante el uso de la política de la calidad, los objetivos de la calidad, los resultados de las auditorias, el análisis de los datos, las acciones correctivas y preventivas y la revisión por la dirección.

3.1.1.5 Control de Registros

El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la identificación, codificación, acceso, almacenamiento, archivo, conservación y eliminación de los registros técnicos y registros de la calidad, incluyendo auditorias, revisiones, acciones correctivas y preventivas (Punto 4.12).

3.1.1.6 Revisiones por la Dirección

Permite la adecuación de las políticas y los procedimientos; teniendo en cuenta los informes del personal gerencial y la supervisión de los resultados de auditorías internas y externas, de control de calidad, las acciones correctivas y preventivas, interlaboratorios; cambio de volumen y tipo de trabajo, las quejas, los recursos y la capacitación del personal (Punto 4.14).

3.1.2 Requisitos Técnicos

Entre los factores que afectan la exactitud y confiabilidad de los ensayos se encuentran: los factores humanos, las instalaciones y condiciones ambientales, los métodos de ensayo y su

validación o verificación, los métodos de calibración, equipos, rastreabilidad de las mediciones y muestreo (Punto 5.1).

Las personas son el motor de los sistemas de calidad y por lo tanto este es un punto crítico. La dirección debe asegurar la competencia del **personal** para operar equipos, realizar ensayos o calibraciones, evaluar resultados, firmar informes de ensayo, mediante la aprobación de planes de capacitación, manteniendo los perfiles actualizados, y comprobando que el personal tiene los estudios, la capacitación, la experiencia y las aptitudes para la tarea asignada (Punto 5.2).

3.1.2.1 Instalaciones y condiciones ambientales

Deben contar con fuente de energía, iluminación y condiciones ambientales que faciliten la realización de los ensayos. Controlar y registrar temperatura y humedad para las tareas que lo requieran. Disponer la separación entre áreas que realicen actividades incompatibles, establecer el acceso restringido al laboratorio, asegurar el orden y la limpieza del laboratorio (Punto 5.3).

3.1.2.2 Métodos de ensayo

Verificación o validación según sea o no un método normalizado (Punto 5.4).

3.1.2.3 Equipos

Los equipos que afecten los resultados deben ser calibrados y verificados antes del uso, se debe contar con un programa de calibración y procedimiento para el control, la calibración, la verificación, el manejo y el mantenimiento; el instructivo de uso debe estar actualizado y el manual del equipo disponible (Punto 5.5).

3.1.2.4 Rastreabilidad de las mediciones

Es una cadena ininterrumpida de calibraciones o comparaciones que se logra en varios pasos llevados a cabo por diferentes laboratorios que pueden demostrar la rastreabilidad, se utilizan patrones y materiales de referencia (Punto 5.6).

3.1.2.5 Muestreo

Si el laboratorio realiza el muestreo debe contar con un plan, con base estadística, y procedimiento para el mismo (Punto 5.7).

3.1.2.6 Manipuleo de las muestras

Procedimiento para el transporte, recepción, manipuleo, protección, almacenamiento, conservación y disposición material de ensayo (Punto 5.8).

3.1.2.7 Aseguramiento de la calidad de los ensayos

Procedimientos de control de calidad, uso regular de materiales de referencia certificados o secundarios, cartas de control, participación en interlaboratorios (Punto 5.9).

3.1.2.8 Informe de los resultados

Debe contener todos los datos del laboratorio que realiza el análisis, los del cliente, la muestra, el método, los resultados deben estar expresados en forma exacta, clara, no ambigua y objetiva, incluir la incertidumbre, si el cliente lo solicita (Punto 5.9).

3.1.2.9 Estructura de la Documentación del Sistema de Gestión de Calidad

- ✓ Manual de calidad
- ✓ Procedimientos de calidad, instructivos de trabajo, planes de calidad.

- ✓ Registros

3.1.2.10 Manual de Calidad: documento que proporciona información coherente, interna y externamente, acerca del sistema de gestión de la calidad de la organización.

3.1.2.11 Especificaciones: documentos que establecen requisitos.

3.1.2.12 Guías: documentos que establecen recomendaciones o sugerencias.

3.1.2.13 Procedimientos documentados: instrucciones de trabajo y planos: documentos que proporcionan información sobre cómo efectuar las actividades y los procesos de manera coherente.

3.1.2.14 Registros: documentos que proporcionan evidencia objetiva de las actividades realizadas o resultados obtenidos.

3.1.3 Manual de procedimientos del laboratorio (lista sugerida)

3.1.3.1 Requisitos de Gestión

- ✓ Elaboración y aprobación de documentos de SGC
- ✓ Clasificación y codificación documentaria
- ✓ Gestión y control de documentos
- ✓ Control de registros
- ✓ Resguardo de la información general en medios magnéticos
- ✓ Personal
- ✓ Revisión de pedidos ofertas y contratos
- ✓ Recepción y circulación de muestras
- ✓ Control del equipamiento
- ✓ Informe de resultados
- ✓ Servicios al cliente

- ✓ Tratamiento de los reclamos
- ✓ Auditorías internas
- ✓ Tratamiento de las no conformidades-acciones correctivas desviaciones autorizadas
- ✓ Revisión sistema de calidad
- ✓ Evaluación de proveedores
- ✓ Compras de servicios y suministros

3.1.4 Requisitos Técnicos para Laboratorios de Análisis Químicos

- ✓ Perfiles de puesto
- ✓ Capacitación del personal que ingresa y existente
- ✓ Validación de métodos químicos
- ✓ Estimación de la incertidumbre de la medición
- ✓ Control de datos
- ✓ Manejo de equipos
- ✓ Control, calibración, verificación y mantenimiento de equipos
- ✓ Manejo de patrones y material de referencia
- ✓ Muestreo de los ítems de ensayo
- ✓ Manipuleo de los ítems de ensayo
- ✓ Control de calidad interno y externo, aseguramiento de la calidad de los resultados
- ✓ Informe de resultados

3.1.4.1 Instructivos de Trabajo

Son documentos que describen la forma en que se pueden efectuar y registrar las diferentes actividades. Pueden incluir los criterios de aceptación. Describen detalladamente una actividad específica y señalan donde, quien y cuando se realiza. Habitualmente utilizan dibujos, esquemas, tablas, etc. Son documentos utilizados a nivel operacional y están sujetos a las mismas condiciones que los procedimientos en lo que se refiere a edición, control, modificaciones y distribución.

3.1.4.2 Lista sugerida de Instructivos

- ✓ Manejo de Cuadernos.
- ✓ Limpieza y seguridad en el laboratorio
- ✓ Lavado de material
- ✓ Control y verificación de pH-metro.
- ✓ Control y verificación de termómetros.
- ✓ Control y verificación de equipos con control de temperatura.
- ✓ Control y verificación de balanzas.
- ✓ Control y verificación de material volumétrico

Los registros y planillas deben completarse en el momento en que se lleva a cabo cada actividad en forma que puedan seguirse todas las acciones significativas relativas al análisis o tarea que se realiza.

En todos los casos:

- ✓ **Escribir** lo que se hace.
- ✓ **Hacer** lo que se ha escrito.
- ✓ **Comprobar** que lo que se hace es lo adecuado.

3.2 VALIDACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS [4-18]

3.2.1 Objetivo

El objetivo de la validación es probar la aptitud de los métodos, así como la capacidad del personal y el laboratorio. La validación se apoya en los parámetros estadísticos del procedimiento.

El laboratorio debe confirmar que puede aplicar correctamente el método normalizado previo a su uso en ensayos o calibraciones. Cualquier variación en el método normalizado implica la repetición de dicha confirmación.

Para el caso de metodologías de ensayo o de calibración desarrolladas por el laboratorio, los métodos deben ser adecuados y totalmente validados antes de su uso.

Los procedimientos y el alcance de la validación no son siempre los mismos y deben ser establecidos individualmente.

3.2.2 Validación del Método

Es el proceso para establecer las características de funcionamiento y limitaciones del método y la identificación de influencias que pueden cambiar estas características y hasta que punto; cuando el método se desarrolla sin un problema particular previsto.

¿Qué sustancias se pueden determinar en qué matrices en la presencia de qué interferencias?

Dentro de esas condiciones ¿qué niveles de precisión y exactitud se pueden lograr?

También es el proceso para verificar que un método es apto para ese propósito, es decir, para usarlo para resolver un problema analítico particular; cuando el método se desarrolla con un fin específico.

En química analítica el otro uso del término de validación es en el contexto de instrumental. La validación de instrumental se usa para describir el proceso de establecer que un instrumento en un momento dado se pueda operar de acuerdo con la especificación de diseño. Este proceso se podría lograr, por ejemplo, por medio de la calibración o control del funcionamiento.

3.2.3 Criterios

1. Cuando se utiliza una Norma, una Norma modificada o un Método interno, se debe proceder según:

<i>Método Normalizado</i> <i>Modificación de un método Normalizado</i>	<i>Modificación de un método Normalizado</i>	<i>Método Interno</i>
<p><i>Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza Correctamente.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Exactitud. - Repetibilidad. - Incertidumbre. <p>Límite de Detección (si la Norma lo indica)</p>	<p><i>Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza Correctamente.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Exactitud. - Repetibilidad. - Reproducibilidad <p>No difieren del método original.</p>	<p><i>Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza Correctamente.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Exactitud. - Repetibilidad. - Reproducibilidad <p>Son suficientes para el objetivo de aplicación.</p>
<i>Método Normalizado</i>	<i>Modificación de un método Normalizado</i>	<i>Método Interno</i>
<p><i>Determinar:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Intervalo de trabajo - Linealidad - Recuperación - Robustez - Selectividad - Estabilidad - Reproducibilidad 	<p><i>Determinar:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Intervalo de trabajo - Linealidad - Recuperación - Robustez - Selectividad Estabilidad - Reproducibilidad 	<p><i>Determinar:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Selectividad - Linealidad - Exactitud - Intervalo de trabajo - Repetibilidad - Reproducibilidad - Estabilidad - Límite de detección - Límite de cuantificación - Recuperación

		- Robustez - Sensibilidad - Incertidumbre
Realizar Carta de control con los resultados de materiales de referencia. Controles Intralaboratorio Participar en interlaboratorios	Realizar Carta de control con los resultados de materiales de referencia. Controles Intralaboratorio Participar en interlaboratorios	Realizar Carta de control con los resultados de materiales de referencia. Controles Intralaboratorio Participar en interlaboratorios

2. Según Categoría de Métodos

Categoría I: para la cuantificación de materia prima o principio activo en producto terminado.

Categoría II: para determinar impurezas en materia prima o compuestos de degradación en producto terminado; o para análisis de residuos en material biológico o alimentos.

Categoría III: para determinar las características de funcionamiento como disolución o liberación de droga.

Tabla 1. Tabla de categorías.

PARAMETROS	METODO CAT. I	METODO CAT. II		METODO CAT. III
		Cuantitativo	Test Limite	
Estabilidad	Si	Si	Si	*
Selectividad	Si	Si	Si	Si
Linealidad	Si	Si	No	*
Rango	Si	Si	*	*
Exactitud y Recuperación	Si	Si	No	*
Precisión	Si	Si	*	Si
MND	No	Si	Si	*
MNC	No	Si	Si	*
Estudio comparativo	Si *	*	*	
Robustez	Si	Si	Si	Si

3.2.4 Diseño:

- ✓ Definición de la aplicación, propósito y alcance del método (considerando compuestos, matrices, tipo de información: cualitativa o cuantitativa, límites de detección y cuantificación, rango lineal, precisión y exactitud, etc.).
- ✓ Definición de los parámetros de rendimiento y criterio de aceptación (deberá respetarse es el proceso de diseño los criterios que para cada tipo de análisis se describen en la presente instrucción).
- ✓ Diseño de los experimentos de validación.
- ✓ Descripción de las características relevantes requeridas para el equipamiento.
- ✓ Calificación de los materiales, estándares y reactivos.
- ✓ El protocolo de validación deberá ser evaluado y autorizado para su ejecución por el Supervisor, Jefe de Departamento o Jefe de Laboratorio según corresponda a la estructura del organismo y sus misiones y funciones.

3.2.5 Ejecución

- ✓ Realización de los experimentos de pre-validación.
- ✓ Ajuste de los parámetros del método y/ o los criterios de aceptación si fuera necesario.
- ✓ Realización de los experimentos de validación interna en forma completa.
- ✓ Desarrollo los Procedimientos Operativos Estandarizados (POE) para ejecutar el método en la rutina.
- ✓ Definición del tipo y frecuencia de pruebas adecuadas para el sistema y/ o control de calidad analítico (CCA) para controles de rutina.

3.2.6 Informe

El profesional responsable deberá documentar los experimentos y resultados de la validación en el informe considerando:

- ✓ El objetivo y alcance del método (aplicabilidad, tipo).

- ✓ Tipo de compuestos y de matriz.
- ✓ Detalle de drogas, reactivos, estándares de referencia, y preparación de muestras de control.
- ✓ Lista de equipos y requisitos de funcionamientos y rendimiento.
- ✓ Procedimientos para los controles de calidad de estándares y drogas usadas.
- ✓ Parámetros del método.
- ✓ Parámetros críticos determinados para la comprobación de robustez (cuando corresponda).
- ✓ Detalle de las condiciones y de la implementación de los experimentos incluyendo la preparación de la muestra.
- ✓ Procedimientos estadísticos y cálculos representativos.
- ✓ Procedimientos para el control de calidad en la rutina.
- ✓ Gráficos representativos, registros (cromatogramas, espectrogramas, etc.) y curvas de calibración.
- ✓ Criterios de aceptación de los datos.
- ✓ Incertidumbre esperada para los resultados de la medida.
- ✓ Criterio para la revalidación.
- ✓ Consideraciones de seguridad.
- ✓ Persona que desarrolló e inicialmente validó el método.
- ✓ Resumen y conclusiones.

El Supervisor, Jefe de Departamento o Jefe de Laboratorio, según corresponda evaluará el informe: Se confrontan los parámetros estadísticos obtenidos, o bien las medidas de validación (cartas de control, ensayos de intercomparación) con lo establecido.

3.2.7 Requisitos a cumplir en el proceso de validación:

1. Linealidad y Sensibilidad con Patrones

Antes de la preparación de los patrones se debe efectuar el control de pureza de los solventes correspondientes, cuando se considere necesario.

Se deben analizar todos los patrones convenientemente agrupados.

Para estudiar la linealidad y sensibilidad de respuesta se trabajará con distintas concentraciones (entre cuatro y siete), realizando varios replicados (entre cuatro y seis).

Se grafica respuesta (área o relación de áreas en el caso de utilizar patrón interno) en función de la masa de la sustancia utilizada y se efectúa el tratamiento estadístico de los datos, determinado ordenada al origen, pendiente (sensibilidad), coeficiente de correlación y coeficiente de variación porcentual para cada nivel de concentración.

El coeficiente de correlación, preferentemente, debe ser mayor o igual que 0.995 (aunque puede encontrarse entre 0.980 y 0.990 según el método analítico).

2. Precisión, Repetibilidad, Reproducibilidad y Selectividad con Material de Referencia (MR) o Muestras Fortificadas (en el caso de análisis de residuos y cuando no se disponga de MR).

Se debe analizar, blanco de reactivos, blanco de muestras y MR para todas las sustancias en diferentes niveles de concentración según el método analítico que se aplique. Los replicados deben ser distribuidos en días distintos.

3. Selectividad

La selectividad da una indicación de cuan fuertemente un resultado es afectado por otros componentes de la muestra.

4. Exactitud

Es el grado de concordancia entre el resultado de ensayo y el valor de referencia. Se obtiene determinando la veracidad y la precisión.

5. Veracidad

Es el grado de concordancia entre el *valor medio obtenido* de una serie de mediciones y el valor de referencia. Se expresa como sesgo.

Para la evaluación de este parámetro se realiza el análisis de un material de referencia certificado, preferentemente con una matriz semejante a la de la muestra. Sólo en el caso de no existir un material adecuado se puede realizar un ensayo de recuperación.

Cuando sea posible, se realizan un mínimo de 10 repeticiones del ensayo tres días consecutivos.

Se compara el promedio de los valores obtenidos (X) con el valor de referencia certificado (\square MRC), teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a ese material.

El módulo de la diferencia da como resultado el sesgo del método: $s = X - \text{MRC}$

6. Precisión

Es la proximidad entre resultados de análisis independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

Depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado. Se computa como desviación estándar de los resultados de los análisis.

7. Repetibilidad

Puede determinarse de una manera interna. Para ello es necesario tener en cuenta que:

- Deben determinarse suficientes resultados

- Todos los pasos del método (incluidos la toma y preparación de la muestra, así como la calibración) deben realizarse n-veces.

8. Reproducibilidad

Su determinación es posible por ensayo de intercomparación o cuando se cuenta con distintos analistas, distintos equipos, etc.,

Se determina Recuperación Porcentual (R%) para cada MR y CV% para cada nivel de concentración.

Se grafica Concentración Hallada en función de la Concentración de Referencia. Se efectúa el tratamiento estadístico de los datos, determinando ordenada al origen pendiente (recuperación promedio) y coeficiente de correlación. Determinar Recuperación % y CV%.

9. Incertidumbre de los resultados

Es un parámetro de identificación central e imprescindible para preparar una acreditación según la Norma ISO 17025. Incluye los errores sistemáticos y aleatorios.

Los laboratorios deben tener y aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de medición, deben *identificar todos los componentes de la incertidumbre*, entre ellas pueden encontrarse:

- ✓ definición incompleta del mensurando
- ✓ definición imperfecta del mensurando
- ✓ muestreo
- ✓ preparación de muestras
- ✓ condiciones ambientales
- ✓ desviaciones personales en la lectura de instrumentos analógicos
- ✓ límites en la discriminación o resolución del instrumento
- ✓ valores inexactos de los patrones y materiales de referencia utilizados

- ✓ valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y utilizados en el algoritmo para la obtención de datos

Para su determinación y especificación existen varias posibilidades:

- ✓ Indicación acerca de la repetibilidad.
- ✓ Resultados de las cartas de control.
- ✓ Resultado de intercomparaciones.
- ✓ Evaluación por miembros del personal experimentados, competentes y, por lo tanto, autorizados.

10. Indicación acerca de la Repetibilidad:

Una posibilidad es procesar en total 25 fortificados correspondientes a 5 (cinco) niveles de concentración por quintuplicado, por lo tanto se dispone de 25 valores de Recuperación Porcentual (R %).

Calcular la desviación estándar relativa DSR, según:

$$DSR = \frac{DS_{(R\%)}}{R\%_{(Prom.)}}$$

$DS_{(R\%)}$: desvío estándar de las R %.
 $R\%_{(Prom.)}$: recuperación promedio.

Calcular la Incertidumbre expandida (U) para

- ✓ una medida "c"
- ✓ DSR
- ✓ "k"

$$U = DSR \times k \times c$$

El valor de k es 2 para un nivel de confianza de 95 %.

La Incertidumbre Porcentual también puede ser determinada a partir de por lo menos 25 valores experimentales de R % correspondientes a análisis de rutina, según el mismo procedimiento.

11. Elaboración de una carta de control analizando un material de referencia.

Es la herramienta de elección para el control interno de rutina de métodos utilizados frecuentemente. Las cartas de control no son adecuadas para métodos que se utilicen menos de alrededor de tres veces al mes.

Para ello se analiza una muestra de control (muestra de retención de una muestra real o un material de referencia certificado o no) junto con las muestras del análisis y el resultado se registra en la carta de control.

Las variantes más importantes son:

- Carta de control de un sólo valor
- Carta de control del blanco
- Carta de control para recuperación

El procedimiento es en principio el mismo para todos los casos. La diferencia se encuentra en el factor que se controla (contenido de la sustancia, blanco o bien porcentaje de recuperación).

12. Límite de Detección (LD)

Es necesario solamente cuando deben tomarse decisiones cualitativas, es decir, si la sustancia está presente o no. Los procedimientos de determinación posibles son:

- 3 veces la dispersión, expresada como desviación estándar, a partir de mediciones repetidas del blanco.
- 2,5 a 5 veces la relación señal/ ruido del equipo de medida que utiliza.
- La concentración CL o la cantidad QL, es la medida más pequeña XL que se puede detectar con seguridad razonable $XL = X_{bl} + k S_{bl}$

X bl: media de las medidas de las muestras blanco (MB)

S bl: desviación estándar de las medidas de la MB

K: factor numérico de acuerdo al nivel de Concentración.

Cuando se considere necesario los valores obtenidos para LD deben ser confirmados experimentalmente, fortificando muestras de la misma matriz a los niveles de concentración respectivos y efectuando su análisis con el mismo número de replicados que en la validación correspondiente.

13. Límite de Cuantificación (LC)

Se emplea cuando se realizan determinaciones de sustancias a nivel de residuos.

En esencia se encuentran en la literatura dos formas para determinarla:

- De manera análoga al límite de detección, en el cual el límite de cuantificación es *como mínimo* tres veces el límite de detección, según cada caso.
- Como 6 ó 10 veces la DS del blanco 3 veces el LD. Los límites de cuantificación son las características de realización que marcan la capacidad de un proceso de medidas químico para cuantificar la sustancia adecuadamente La concentración **LQ**, es la medida más pequeña que se puede cuantificar adecuadamente $LQ = k Q \times SQ$, donde:

LQ es el límite de cuantificación

SsQ es la desviación estándar en ese punto

KQ es el factor cuya inversa multiplicada por el RSD iguala al cuantificando seleccionado

El valor por defecto que expresa para k Q es 10

14. Robustez

El objetivo de la prueba de robustez es optimizar el método analítico y describir que bajo las condiciones establecidas (incluidas sus tolerancias) se pueden obtener resultados suficientemente exactos con una alta seguridad, de manera que el procedimiento funcione confiablemente si se utiliza en otros laboratorios o después de intervalos largos de tiempo.

Un método es más robusto entre menos dependan los resultados del ensayo de una modificación en las condiciones de éste. Al desarrollar un nuevo método analítico debe determinarse la modificación de los resultados por el cambio en las condiciones del ensayo. Las condiciones que afectan el método de medición son por ejemplo:

- Laboratorio, lugar de la medición.
- Personal.
- Aparatos.
- Reactivos, disolventes, estándares, etc.
- Caudal de la fase móvil.
- pH de la fase móvil (por Ej. en HPLC).
- Gradiente de temperatura (por Ej. en GC).

Modificaciones pequeñas a estas condiciones deben afectar muy poco o nada al resultado del análisis.

Pueden modificarse algunas condiciones del análisis y seguir las afectaciones a los resultados o a los parámetros estadísticos.

Un aspecto importante de la robustez es la estabilidad de todas las muestras, estándares y reactivos, tanto en el almacenamiento como durante las condiciones de ensayo. En este caso pueden ser parámetros a probar:

- Sensibilidad a la temperatura.
- Sensibilidad a la luz.
- Hidrólisis. Ej. Por la humedad del aire.
- Facilidad de oxidación.
- Descomposición química.
- Efectos catalíticos, Ej. por las paredes del contenedor.
- Adsorción, Ej. Durante la filtración de disoluciones con trazas.
- Precipitación, Ej. al dejar mucho tiempo una disolución.

Para determinar la robustez de un procedimiento analítico se *utiliza el procedimiento de Youden y Steiner, que permite evaluar siete variables con el análisis de sólo ocho muestras.*

- Las variables deben ser elegidas estratégicamente.
- Cada variable se estudia mediante un valor (o cualidad cuando esto no es posible) alto (A, B,...G) y otro bajo (a, b,...g) y se diseñan ocho pruebas según el ejemplo de la Tabla 1. Los resultados se representan con letras desde s hasta z.
- A partir de los resultados puede calcularse el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y aquellos que corresponden al valor más bajo (minúsculas). Así, el efecto de cambio del Factor “A” a “a” se mide por la diferencia:

$$(s+t+u+v)/4 - (w+x+y+z)/4$$

- Es decir, la media de los resultados (s+t+u+v) equivale a “A” porque las seis variables restantes presentes en estos cuatro resultados se anulan entre sí como consecuencia de que existen siempre dos mayúsculas y dos minúsculas de cada variable. Análogamente, la media de los resultados (w+x+y+z) equivale a “a”.
- Se calcula el efecto de cada uno de los factores. Finalmente el efecto de cambio de "G" a "g" se mide por la diferencia (s+v+x+y)/4 - (t+u+w+z)/4.
- Al comparar los dos valores medios se conoce la influencia de la variable en el estudio.
- Para cualquier otra variable se puede proceder de manera similar, como muestra la Tabla 1

Tabla 2: Test de Robustez de Youden para un método analítico

VALOR DE LAS VARIABLES	ANÁLISIS							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A, a	A	A	A	A	a	a	a	a
B, b	B	B	b	B	B	B	b	b
C, c	C	c	C	C	C	c	C	c
D, d	D	D	d	D	d	d	D	D
E, e	E	e	E	E	e	E	e	E
F, f	F	f	f	F	F	f	f	F
G, g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultados	s	t	u	V	w	x	y	z

• Estableciendo las siete comparaciones posibles (A-a,...G-g) puede conocerse el efecto de cada variable; cuanto mayor sea la diferencia, mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico. Si cualquiera de estas diferencias entre los promedios de subgrupos de cuatro es mayor que $(2)1/2$ DS entre los replicados llevados a cabo en las mismas condiciones, es indicación de que el método es sensible a los cambios del factor involucrado.

Estas variables recibirán especial atención al redactar el método, remarcando la necesidad de un estricto control para obtener resultados de calidad.

Nota 1: Los factores a estudiar no deben ser necesariamente siete; puede considerarse un número menor de variables. Esto no afectará el balance del diseño del experimento siempre que se lleven a cabo los ocho ensayos indicados.

Nota 2: una información adicional de este test de Youden es que la desviación estándar de los resultados s a z constituye una medida excelente de la imprecisión previsible del método cuando se utiliza para el análisis de rutina, ya que este procedimiento introduce deliberadamente el tipo de variación en las variables que puede esperarse que ocurra durante el empleo normal del método.

15. Participación en intercomparaciones

Deben tomarse en cuenta los siguientes puntos:

- Las intercomparaciones dan información valiosa solamente cuando las muestras se manejan de la misma manera que las muestras de un análisis normal.
- Las intercomparaciones se realizan en intervalos de tiempo largos. De ahí que no sean suficientes para el aseguramiento de calidad rutinario, sino que funcionan como complemento de las cartas de control, por ejemplo: Cuanto más distintas sean las matrices de las muestras de intercomparación y las del análisis, menos información dan las intercomparaciones para el análisis rutinario.
- La interpretación de los resultados de intercomparaciones debe realizarse con el mayor cuidado, especialmente en el caso de resultados aberrantes o desviaciones, para obtener las máximas posibilidades de mejora.
- Si no se organizan intercomparaciones oficiales o provenientes de proveedores reconocidos, se pueden realizar en su lugar comparaciones con otros laboratorios

16. Sensibilidad

Puede considerarse como el gradiente de la curva de respuesta del instrumento, es decir el cambio en la unidad de respuesta que corresponde a un cambio en la concentración del analito.

3.2.8 Acreditación y Certificación

1. Acreditación

Es el procedimiento por el cual un organismo con autoridad otorga un reconocimiento formal de que un organismo, o una persona, es competente para llevar a cabo tareas específicas (Guía ISO/IEC 2: 1996).

2. Certificación

Es el procedimiento por el cual una tercera parte asegura por escrito que un producto, proceso o servicio está conforme con los requisitos especificados (Guía ISO/ IEC 2: 1996).

3. Conclusiones

La implementación del Aseguramiento de la calidad y la validación de metodología para análisis químicos:

- ✓ Ayuda y beneficia la organización
- ✓ Mejora la planificación
- ✓ Señala los aspectos críticos del método
- ✓ Ayuda a prevenir errores y variables
- ✓ Asegura la documentación y recolección de datos
- ✓ Los problemas potenciales pueden ser identificados y eliminados
- ✓ Mejora la eficiencia Brinda satisfacción al cliente porque le ayuda a resolver un problema y confiar en los resultados
- ✓ Promueve la calidad y validez de los datos de ensayo mediante un sistema por el cual pueden ser auditados y/ o reconstruido. Posibilita la Acreditación del Laboratorio Facilita la aceptación internacional de los datos de ensayo y el comercio.

3.3 ORGANIZACIONES INTERNACIONALES DE COOPERACIÓN PARA LA ACREDITACIÓN

- ✓ **ISO** (International Organization for Standardization). Desarrolla normas internacionales.
- ✓ **IEC** (International Electrotechnical Commission). Normaliza en el campo electrotécnico.
- ✓ **ILAC** (International Laboratories Accreditation Cooperation) integra organismos de acreditación de laboratorios de todo el mundo (47 países).
- ✓ **IAF** (International Accreditation Forum) integra organismos de acreditación de entidades de certificación de todo el mundo (42 países).

3.3.1 International Organization for Standardization (ISO)

ISO es una organización privada que se formó en el año 1947 y tiene su sede en Ginebra Suiza.

Son miembros de ISO 148 países y están divididos en tres categorías:

- ✓ Organismos miembros: Pertenece un organismo por país. Participan y votan en los Comités Técnicos y de ISO (100 miembros).
- ✓ Miembros correspondientes: Organización en un país que no tiene completamente desarrollado la actividad de estandarización. No tienen una participación activa en el trabajo de los comités. (37 miembros)
- ✓ Miembros suscriptores: Países de pequeñas economías. (11 miembros)



4. REFERENCIAS DEL ANALISIS.

4.1 Preparación del material y equipos de laboratorio para un adecuado proceso de extracción y análisis

El material empleado en la disolución y extracción de elementos traza fue sometido a una limpieza, con detergente de limpieza para vidrios y posteriormente con solución de HNO_3 destilado al 10%, finalmente se paso con agua milliQ.

Se estableció las condiciones óptimas, volumen de inyección-calibración-construcción de las curvas de calibración (Apéndice A), para la determinación de los elementos traza por la técnica inductividad acoplada por plasma-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).



Figura 1. Equipo (ICP-OES)

El material volumétrico empleado (micropipetas) fueron calibradas por la medida de sus pesos en relación al volumen emitido de las micropipetas. No se presentan las mediciones de calibración, documentos controlados por el control de calidad del Laboratorio químico del IGEMA.

Tabla 3. Listado de las micropipetas calibradas.

Micropipeta	Características	Volumen de emisión
Eppendorf	Automática de volumen variable	1000 uL
LV-101	Manual de volumen variable	1000 uL
Tomos G 20	Manual de volumen fijo	20 uL
Tomos G 50	Manual de volumen fijo	50 uL
Tomos G 100	Manual de volumen fijo	100 uL
Eppendorf	Manual de volumen variable	100 uL
Eppendorf	Manual de volumen fijo	10 uL
Eppendorf	Manual de volumen fijo	20 uL
Eppendorf	Automática de volumen variable	1000 uL

Las micropipetas fuera de los rangos aceptados, del manual de instrucciones de referencia Fixed-volume [19], fueron sometidas a mantenimiento y a una posterior calibración.

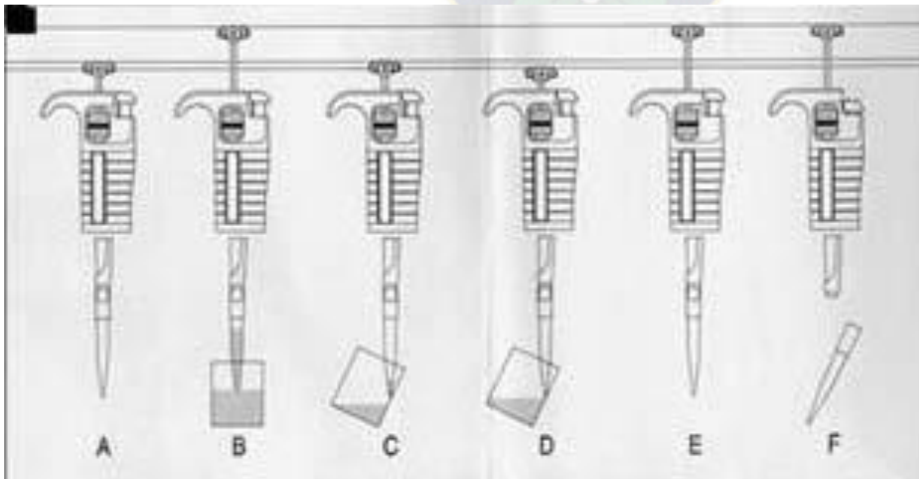


Figura 2. Posiciones de la micropipeta a la hora de medir un volumen específico

4.2 Métodos de digestión de suelos

Los métodos empleados para el propósito de este trabajo fueron proporcionados por el *Laboratorio Químico del IGEMA*. Por lo cual son considerados como metodologías controladas bajo el sistema de *Control de Calidad* del Laboratorio.

4.2.1 Material de referencia

Se emplearon dos Materiales de Referencia Certificados (Anexo B) por Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories.

Estos materiales de referencia, C17-3 y C17-4, fueron empleados como muestras

Bajo los siguientes códigos:

MR 3 = Material de referencia C17-3.

MRD 3 = Material de referencia C17-3, (muestra duplicada)

MR 4 = Material de referencia C17-4.

MRD 4 = Material de referencia C17-4, (muestra duplicada)

4.2.2 Método A

Este método de digestión ácida es aplicado tanto para sedimentos, lodos y suelos. Se encuentra referenciado por la EPA asignado como el método 3050B (Parte A). Empleado en el Laboratorio Químico del IGEMA con el código: SU-2.

4.2.3 Método B

Este método de digestión ácida es aplicado tanto para sedimentos, lodos y suelos. Se encuentra referenciado por la EPA asignado como el método 3050B (Parte B). Empleado en el Laboratorio Químico del IGEMA con el código: SU-3.

4.2.4 Método C

Este método de digestión ácida abierta, para suelos fue obtenido de la *Environmental Protection Agency* (EPA) con el registro 3050A. Empleado en el Laboratorio Químico del IGEMA con el código: SU-1

5. CAI ³² OS

5.1 Cálculo de la Linealidad

Se determino Leyendo estándares y blancos adicionados, muestras de control, a concentraciones crecientes. Se procesan a través de las condiciones establecidas y se leen para obtener el resultado. Se evalúa la relación entre la señal producida como una función de la concentración del analito mediante el ajuste de los modelos lineales por el método de mínimos cuadrados. Se acepta una tendencia lineal cuando el valor del coeficiente de correlación R^2 es igual o mayor a 0.99 ($r = 0.995$).

5.2 Cálculo de la Exactitud

Se preparan los materiales de referencia empleados como muestras más sus duplicados y se procesan a través de toda la metodología seleccionada (A, B o C) y se leen para obtener el resultado. Se calcula el porcentaje de recuperación de cada lectura, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Concentración encontrada}}{\text{Concentración teórica}} \times 100$$

Además con los datos obtenidos se calcula los intervalos de control del modo siguiente:

Límite superior de control	LSD	$X + 3S$
Límite superior de advertencia	LSA	$X + 2S$
Línea central	Media	X
Límite inferior de advertencia	LIA	$X - 2S$
Límite inferior de Control	LIC	$X - 3S$

Estos parámetros se grafican para cada tipo de analito para obtener un grafico de control de exactitud como el siguiente:

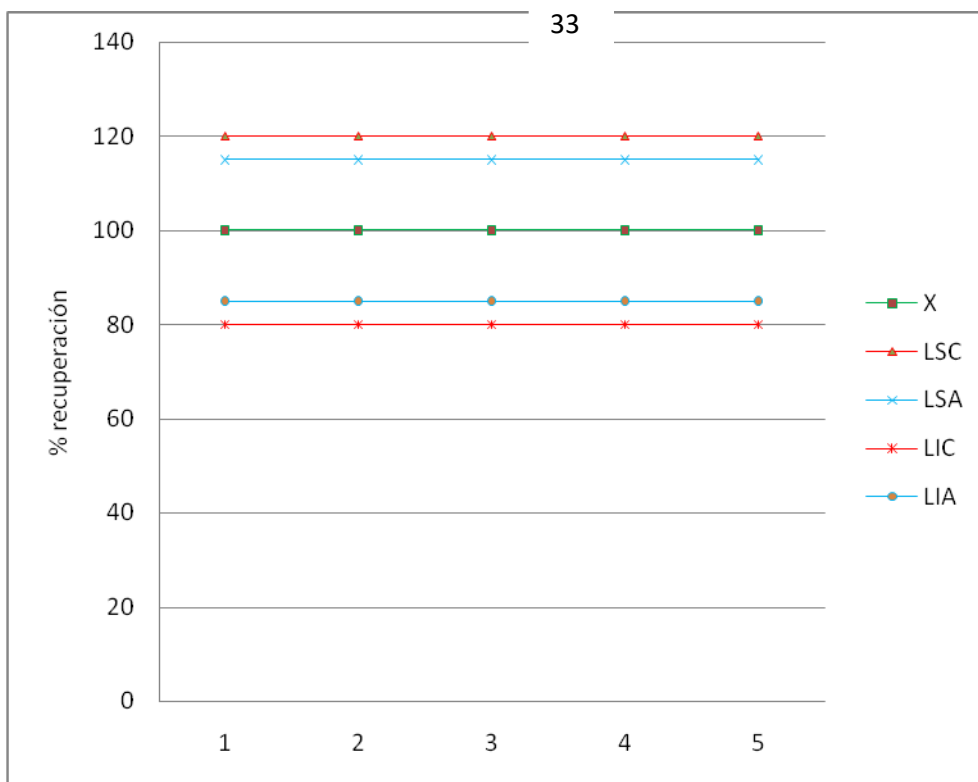


Grafico 1. Grafico de control de exactitud.

5.3 Cálculo de la Precisión

Se preparan dos estándares del analito más sus duplicados, y se procesan a través de toda la metodología (como se tratan las muestras) y se leen para obtener el resultado. Calcular la DPR (diferencia porcentual relativa) de cada par de lecturas obtenida, utilizando la siguiente fórmula:

$$DPR = \frac{|X1 - X2|}{\frac{X1 + X2}{2}} \times 100$$

Donde:

X1 y X2 son el valor encontrado y su duplicado respectivo

Los límites de aceptación se calculan de la siguiente forma:

Límite superior de control LSC $X + 3S$

Límite superior de advertencia LSA $X + 2S$

Línea central Media X

Estos parámetros se grafican para cada analito, obteniéndose gráficos de control para la *Precisión*:

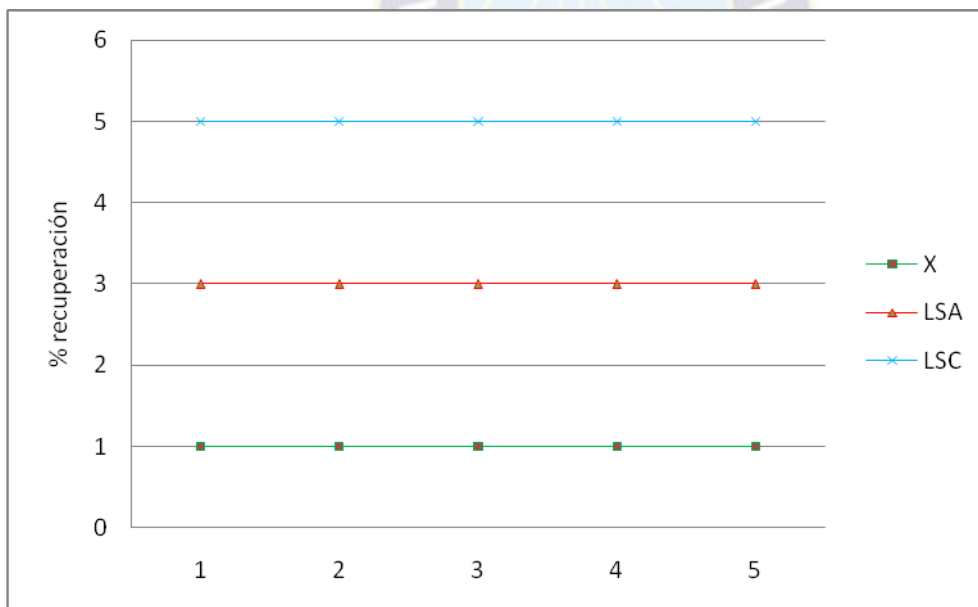


Grafico 2. Grafico de control de Precisión

5.4 Límite de Detección

Documento controlado por el sistema de Control de Calidad del Laboratorio.

5.5 Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación es generalmente 5 a 10 veces el LD. En ciencia se utiliza el valor de 5:

$$LC = 5*LD$$

35

6. RESULTADOS

Evaluando y contrastando los tres métodos de digestión A, B y C y mediante cálculos porcentuales de recuperación para cada uno de los métodos se obtuvieron los siguientes resultados; el segundo método resulto ser adecuado para As, Zn y Pb, en cambio el *método A* extrajo óptimamente los elementos Cr, Cu, Pb, Sr y Ba; finalmente el *método C* fue el mejor método de extracción obteniéndose un total de 8 elementos, entre estos elementos se encuentran el Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sr y Ba.

En este trabajo no se publican las posibles causas de variación de los elementos extraídos de las matrices de suelos como ser las condiciones de digestión a la que se somete la muestra (condiciones reactivas altamente oxidantes, medio de reacción, temperaturas alcanzadas, etc.) ya estos resultados son almacenados para un registro interno del laboratorio.

Al ser los métodos de mayor expectación los métodos A y C, se decidió seleccionarlos como los métodos hacer validados de forma interna para el uso de análisis de rutina en el laboratorio.

6.1 Linealidad

Las curvas de calibración producidas para cada uno de los analitos determinados, expuestos a continuación, muestran una buena correspondencia lineal ente la señal emitida por cada elemento y su concentración; obteniéndose coeficientes de correlación y guales o mayores a 0.999. Los intervalos lineales para cada uno de los elementos fueron determinados por el personal del área de *Instrumentación Analítica del ICP-OES* y se encuentran bajo un sistema de control de calidad y por tanto no es de conocimiento público.

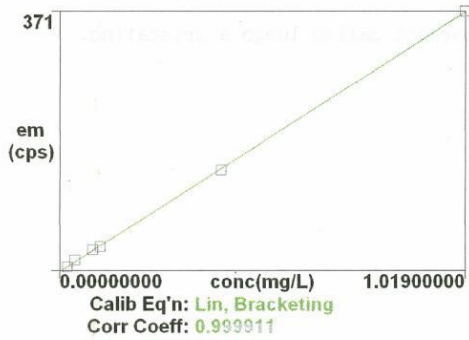
Se elaboraron el mayor número posible de curvas de calibración de los elementos presentados en el certificado de los materiales de referencia empleados (Anexo B), para un grupo de elementos se trabajo con dos longitudes de onda, eligiéndose aquella longitud de onda que presenta un aceptable rango lineal y mayor sensibilidad de a cuerdo a la pendiente de la curva de calibración.



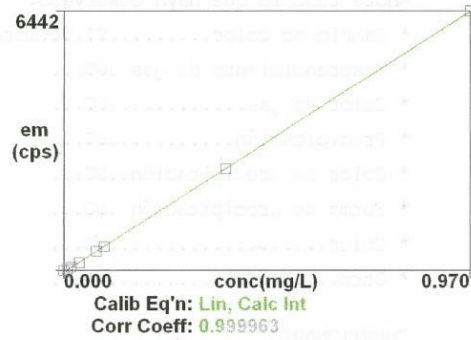
Calib

Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

As 188.979

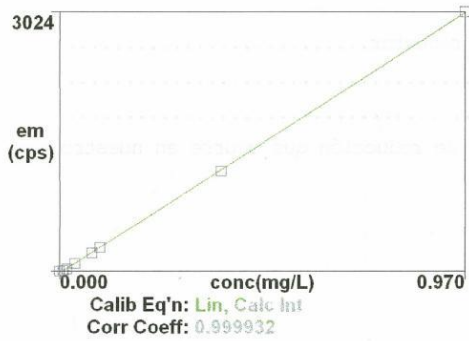


Cd 214.440



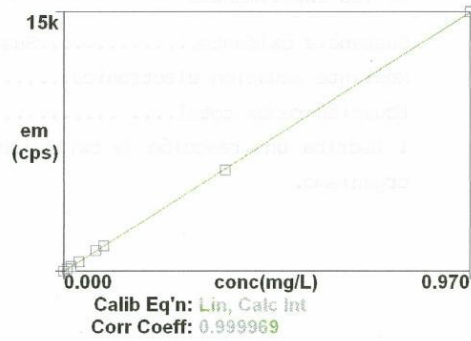
1

Co 228.616



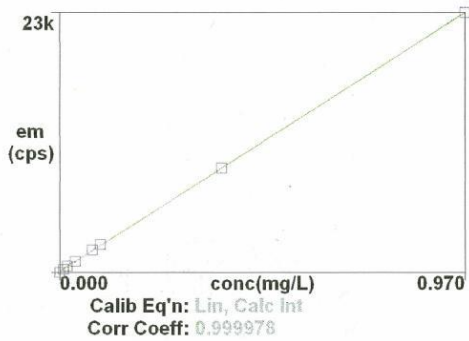
2

Cr 357.869



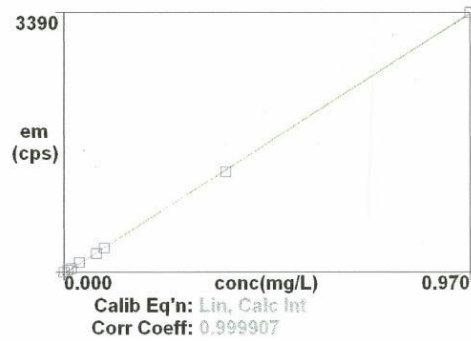
3

Cu 327.393



4

Ni 231.604



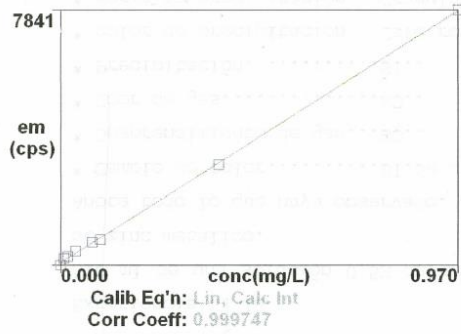
5

6

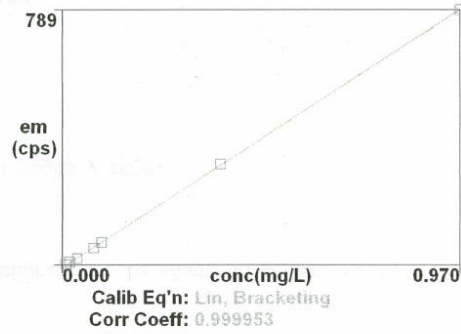
Calib

Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

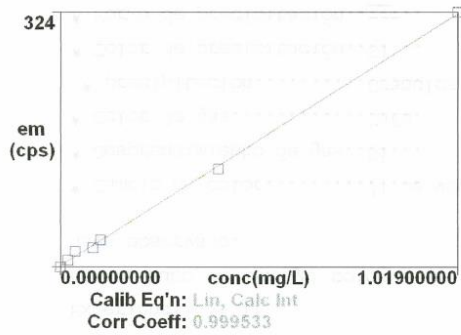
Zn 213.857



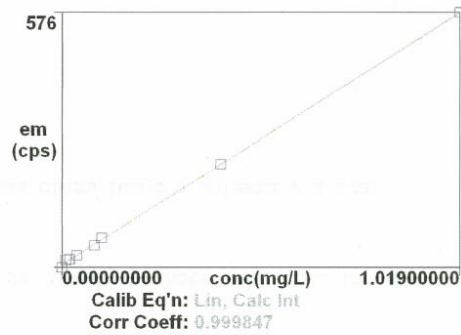
Pb 220.353



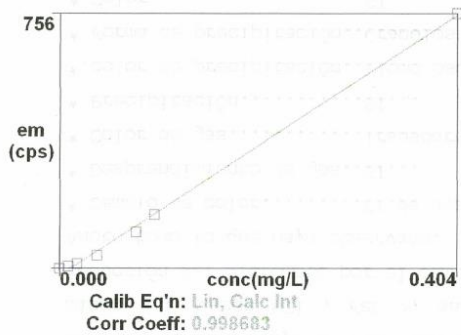
7
Sb 206.836



8
Se 196.026



9
Hg 184.886



10
Hg 253.652



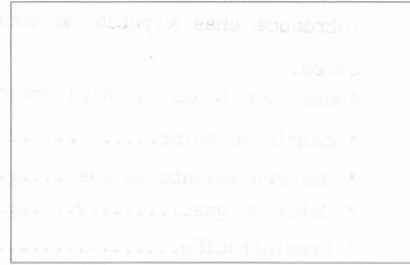
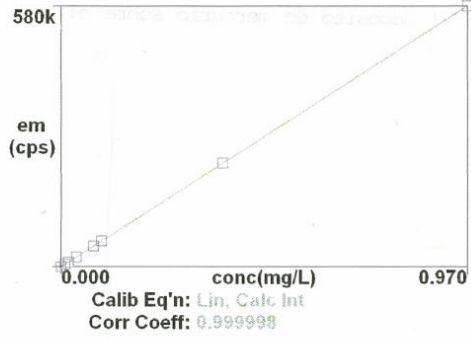
11

12

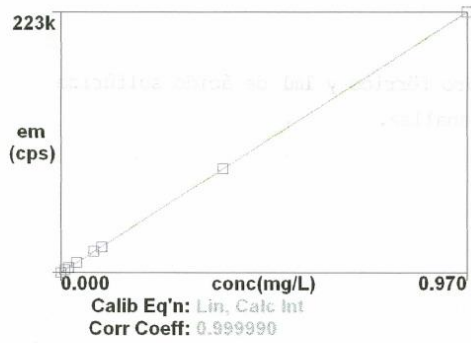
Calib

Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

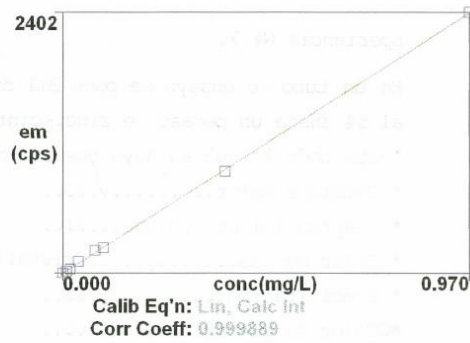
Sr 407.771



13
Ba 455.403



14
Ba 413.065



15

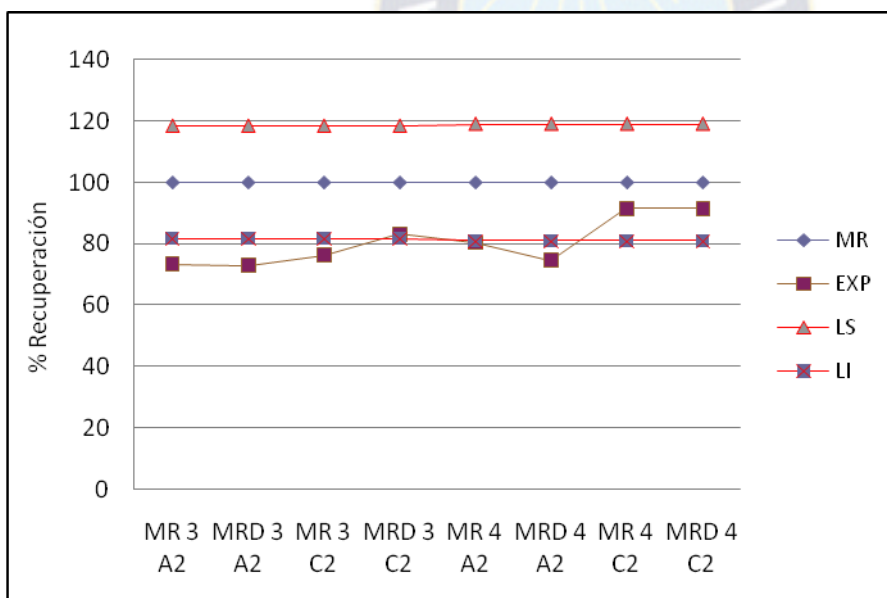
16

6.1 Exactitud

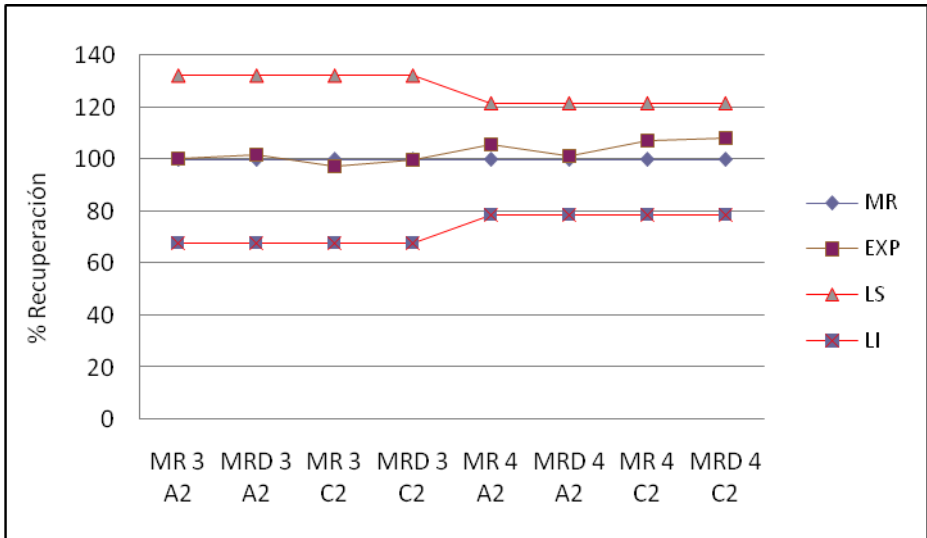
Se evaluó la exactitud de los resultados en los intervalos considerados por el certificado del material de referencia respectivo, generándose las graficas de control para cada uno de los analitos.

Las graficas 3 al 10 representan las graficas de control.

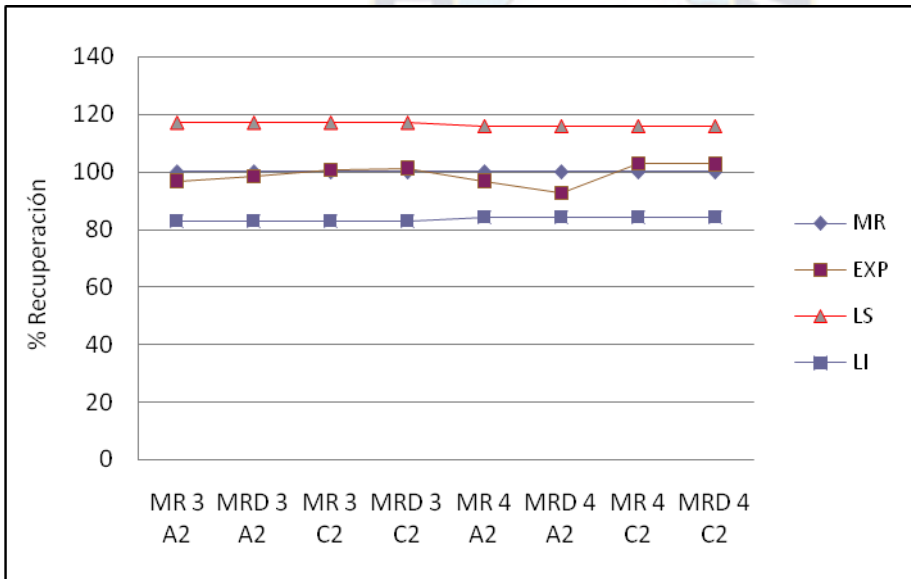
Las gráficas están expresadas como % de recuperación Vs el material de referencia empleado en el método como muestra.



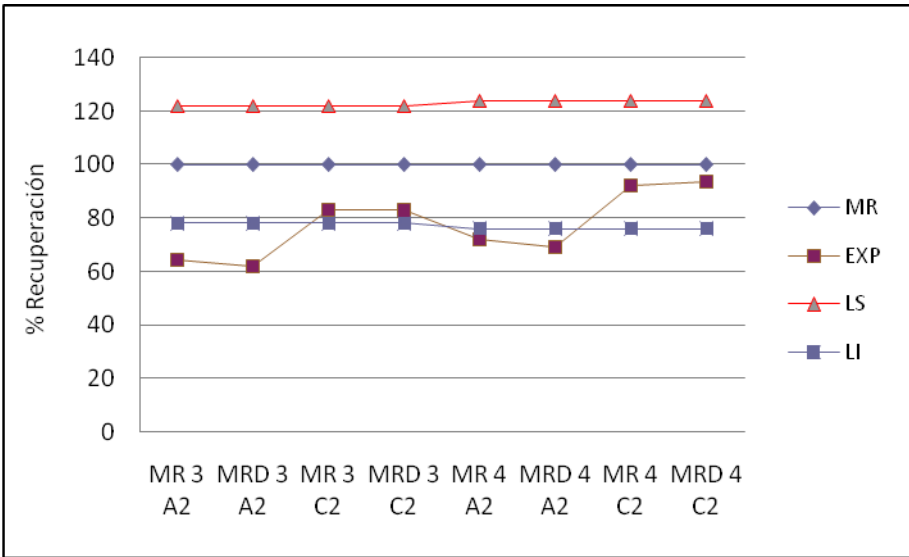
Grafica 3 Grafico de control de exactitud para el Co



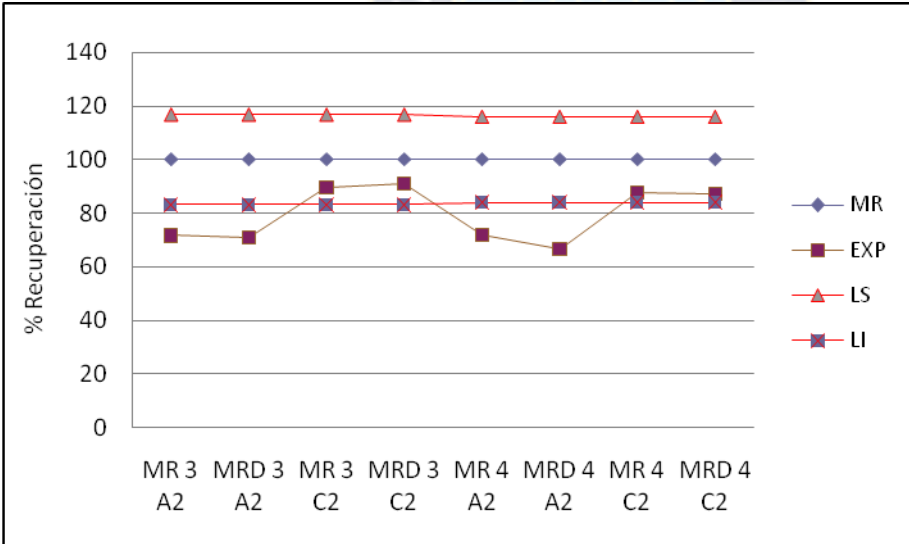
Grafica 4. Grafico de control de exactitud para el Cr



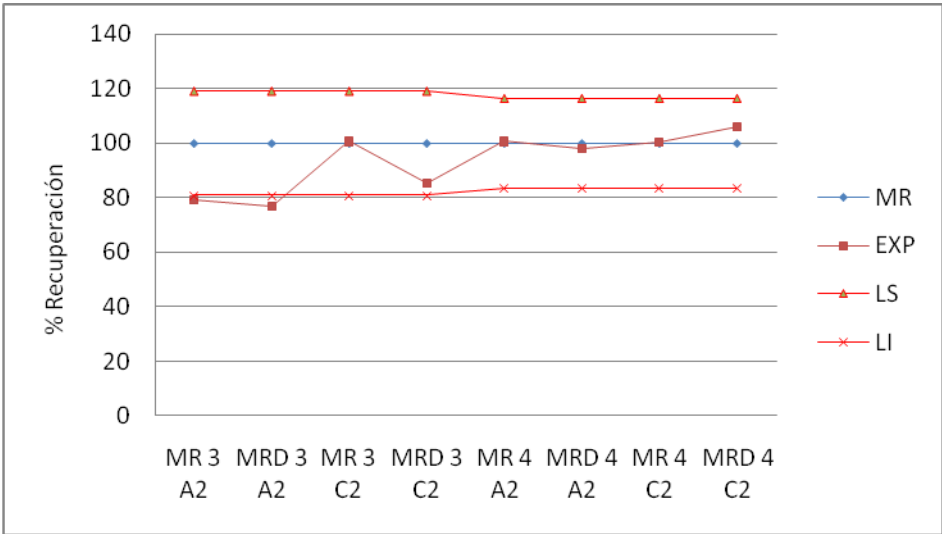
Grafica 5. Grafico de control de exactitud para el Cu



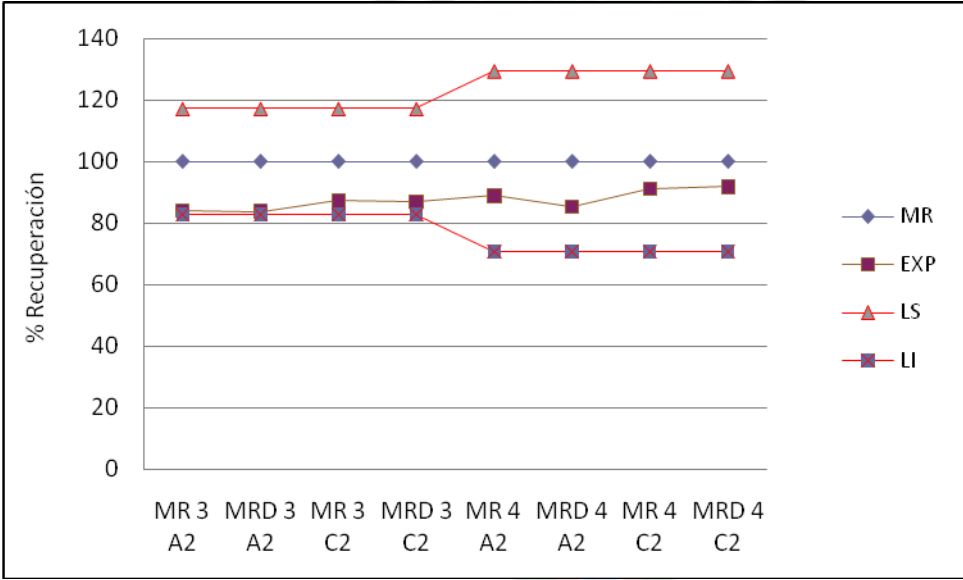
Grafica 6. Grafico de control de exactitud para Ni



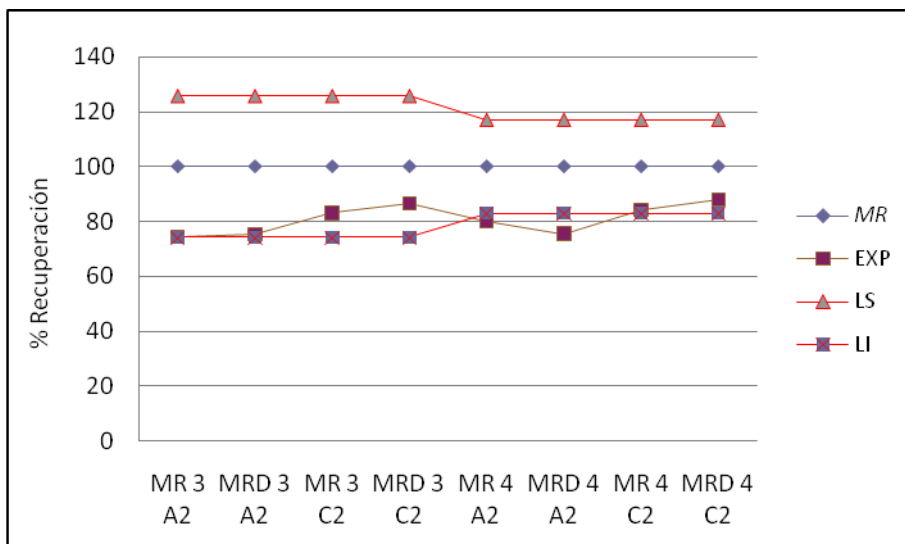
Grafica 7. Grafico de control de exactitud para Zn



Grafica 8. Grafico de control de exactitud para Pb



Grafica 9. Grafico de control de exactitud para Sr



Grafica 10. Grafico de control de exactitud para Ba

Evaluando las graficas de control de exactitud podemos verificar que los métodos seleccionados muestran exactitud ponderable con los elementos correspondientes en su extracción y determinación. En el *método A* evaluó óptimamente los elementos Cr, Cu, Pb, Sr y Ba; finalmente el *método C* fue el mejor, evaluándose óptimamente los elementos Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sr y Ba.

6.2 Precisión

Los valores de precisión calculados para los elementos Cr, Cu, Pb, Sr y Ba; correspondientes al método A no exceden el 4 % a excepción del Ba que llega a un 6%. De similar forma los elementos correspondientes al método C se encuentran por debajo del 4%

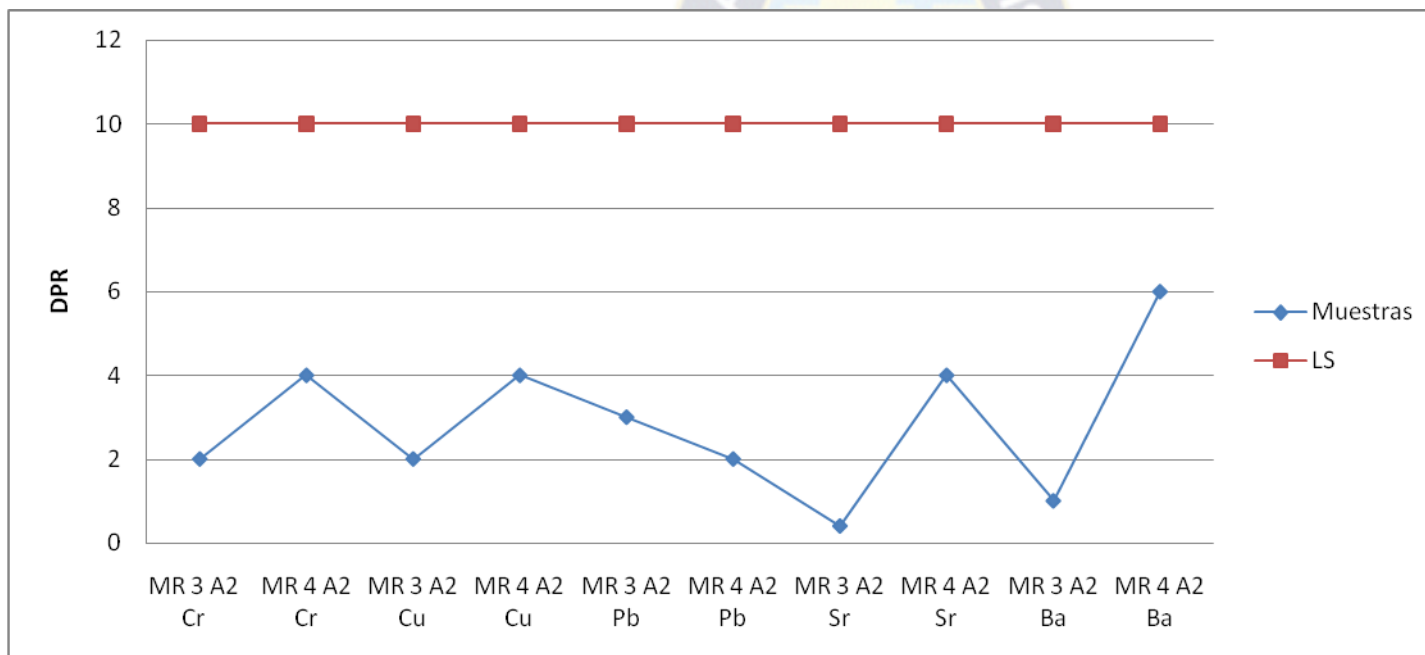


Grafico 11. Grafico de control de precisión correspondiente al Método A

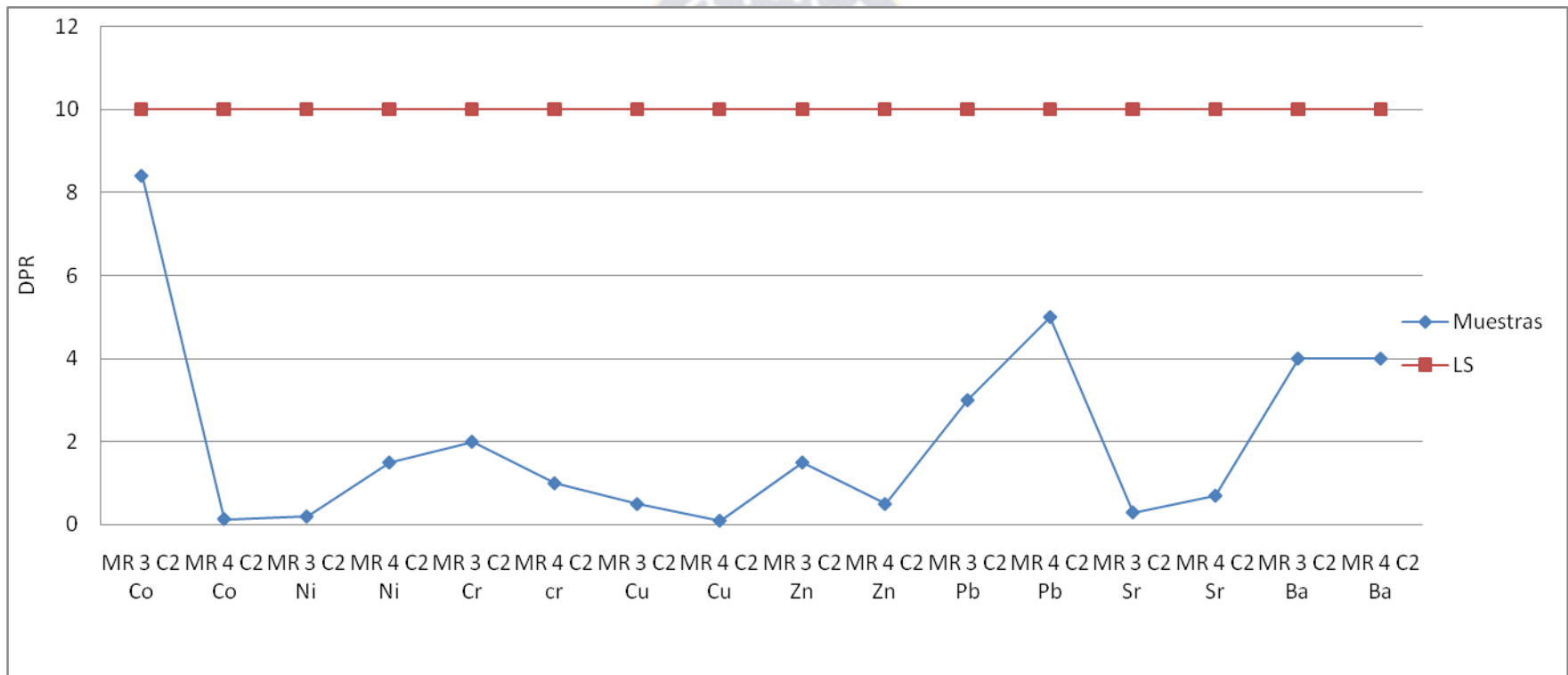


Grafico 12. Grafico de control de precisión correspondiente al Método C

7. CONCLUSIONES.

La evaluación y comparación de los resultados alcanzados en el trabajo permitieron seleccionar dos de los tres métodos empleados en el laboratorio químico, los métodos A y C.

La adecuada extracción y determinación de elementos traza como Cr, Cu, Pb, Sr y Ba por el método A y Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Sr y Ba. Por el método C en los suelos analizados permitieron calcular las condiciones requeridas en una validación de métodos como ser la linealidad, exactitud, precisión, límite de detección y límite de cuantificación de tal forma estos parámetros permitieron establecer al método C como método de referencia por la mayor precisión y exactitud en relación al método A que es asignado como método de comparación.

El método B no quedó descartado más aun es un método específico para Pb y As por los porcentajes de recuperación alcanzados por este método.

Comparativamente, cada uno de estos métodos tiene ventajas y desventajas, de manera general ya que son métodos convencionales de extracción de elementos traza en matrices sólidas.



CAPACITACION Y ENTRENAMIENTO EN ANALISIS INSTRUMENTAL

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE ASOCIACION ATOMICA (AAS- LLAMA).



1. Revisión de la conexión eléctrica

El operario debe realizar una verificación de las condiciones de la instalación eléctrica, asegurándose que la descarga a tierra es la óptima para el buen desenvolvimiento del instrumento

2. Cargado la compresora

Enchufar el cable de la compresora a la corriente 220V, esperar hasta que la compresora haya cargado suficiente aire

3. Encendido de Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA)

Una vez verificado la instalación eléctrica 220V, subir las dos palancas del laboratorio y encender los cortapicos del sistema del EAA

4. Encendido de la computadora

Encender la computadora que se encuentra instalada al EAA

5. Apertura válvulas

Una vez cargado la compresora con aire, abrir la válvula que está, siendo parte de los filtros de vapor de agua y compuestos orgánicos-aceites, instalada en el soporte de madera del EAA y además abrir la llave del tanque de acetileno.

6. Inicio del paquete AA WinLab Analyst 100

Iniciar el programa AA WinLab Analyst 100 y dejar ingresar hasta que nos pida la opción en la que desea trabajar, es decir llama u horno de grafito.

7. Abrir el espacio de trabajo

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo (File), luego seleccionar abrir (open) de análisis (File-LPUU).

8. Elección del método

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo, luego seleccionar abrir (open) y seleccionar método (method) y seleccionar algún método existente o crear un nuevo método.

9. Crear nuevo método

Si no existe un método creado se puede crear un nuevo método siguiendo los pasos recomendados por el manual. Diríjase a la opción análisis/ condiciones recomendadas, seleccione el analito para el cual desea crear el método.

10. Encender la lámpara

Introducir la lámpara de cátodo hueco (LCH) en el compartimiento, el programa automáticamente reconoce el voltaje aplicado, verificar si esta corriente es la de trabajo y en caso de que la lámpara este agotado aumentar la corriente al máximo (solo en el caso que exista verificación del tiempo de vida de la lámpara).

No exceder los valores de corriente establecidos por la lámpara (corriente de trabajo-corriente máxima) de otra forma la lámpara quedara dañada/quemada.

11. Alineamiento de la lámpara

Con la lámpara encendida y su respectiva ventana empezar a mover las perillas de alineamiento vertical y horizontal que se encuentran en el compartimiento de las lámparas hasta que la ventana de energía se observe la mayor energía.

12. Alineamiento de nebulizador y quemador

El nebulizador y quemador deben ser alineados en función de las características del analito a determinar.

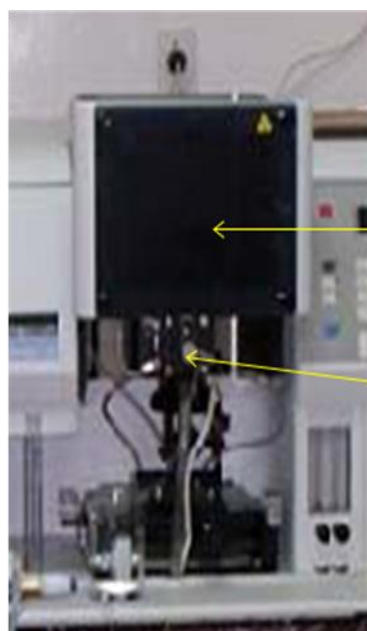


Figura 2. Quemador y Nebulizador del EAA.

13. Alineamiento horizontal

Para este alineamiento se coloca un pieza de papel con una marca en cruz que es colocada encima del quemador, la radiación debe atravesar por el centro de la marca a ambos extremos del quemador, en lo posible colocar un nivel para observar el alineamiento horizontal.

14. Alineamiento rotacional

Con la llave girar de hasta que la radiación pase por encima del quemador de tal forma que la ranura del quemador se alinee con el haz.

15. Alineamiento vertical

Abrir en el menú principal, el archivo de herramientas, ingresar al gráfico continuo (graphic continuos); bajar el quemador con la perilla de alineamiento vertical hasta que el haz pase por completo y luego colocar el cero la señal de absorbancia.

Subir el quemador lentamente hasta obtener 0,002 unidades de absorbancia. Luego bajar el quemador hasta obtener 0.000 unidades de absorbancia, finalmente bajar ¼ de vuelta.

15. Encendido de la llama

Con las válvulas ya abiertas la ventana del encendido de la llama nos indicara que el sistema está listo para su encendido con la señal de color verde, en caso de que exista algún problema aparecerá una señal de color rojo, para subsanar este problema verificar las entradas de combustible (tanque de acetileno) y oxidante (aire), otro problema que se puede presentar es que la loop del tanque de desecho este vacío, para eliminar esto se desarma el conducto de salida del quemador y se agrega agua destilada

16. Verificación de la concentración característica.

Abrir en el menú principal, el archivo de herramientas (tools), ingresar al gráfico continuo (graphic continuos), colocar en cero la señal de absorbancia, poner la muestra blanco en el nebulizador y absorber con la llama encendida y de nuevo situar en cero la señal, una vez que la señal este en cero, colocar el estándar de chequeo de la concentración característica (este es específico para cada analito, ver en el libro de métodos), observar la absorbancia y debe alcanzar una señal muy próxima a 0,200 unidades de absorbancia.

A continuación abrir del menú principal análisis (analysis) e ingresar a concentración característica (characteristic concentration) colocar la concentración del estándar y la unidad de absorbancia aplicar imprimir y si el resultado está dentro de $\pm 15\%$ se acepta todos los alineamientos, en caso que este valor sea mayor iniciar de nuevo proceso de alineamiento y limpieza de todo el sistema.

Lectura de la curva analítica y muestras

Una vez que la concentración característica este dentro del rango de aceptación realizar las lecturas de los estándares, muestras y soluciones del control de calidad.

7. Apagado de la lámpara

Una vez terminada las lecturas, apagar la lámpara ingresando en la ventana correspondiente, colocar cero en el espacio para corriente y aceptar. Dejar enfriar la lámpara antes de guardar en su caja.

8. Cerrar la llave de gas y expulsión de gas (bled)

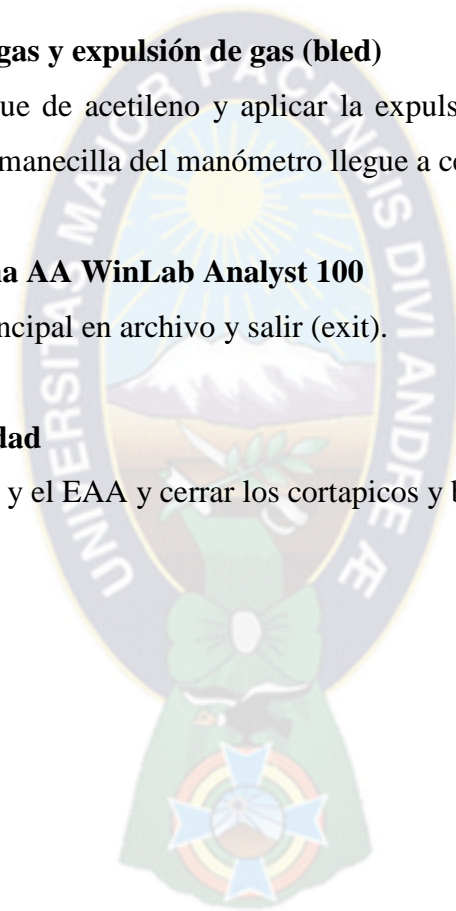
Cerrar la llave de tanque de acetileno y aplicar la expulsión de gas en la ventana de encendido hasta que la manecilla del manómetro llegue a cero.

9. Cerrar el programa AA WinLab Analyst 100

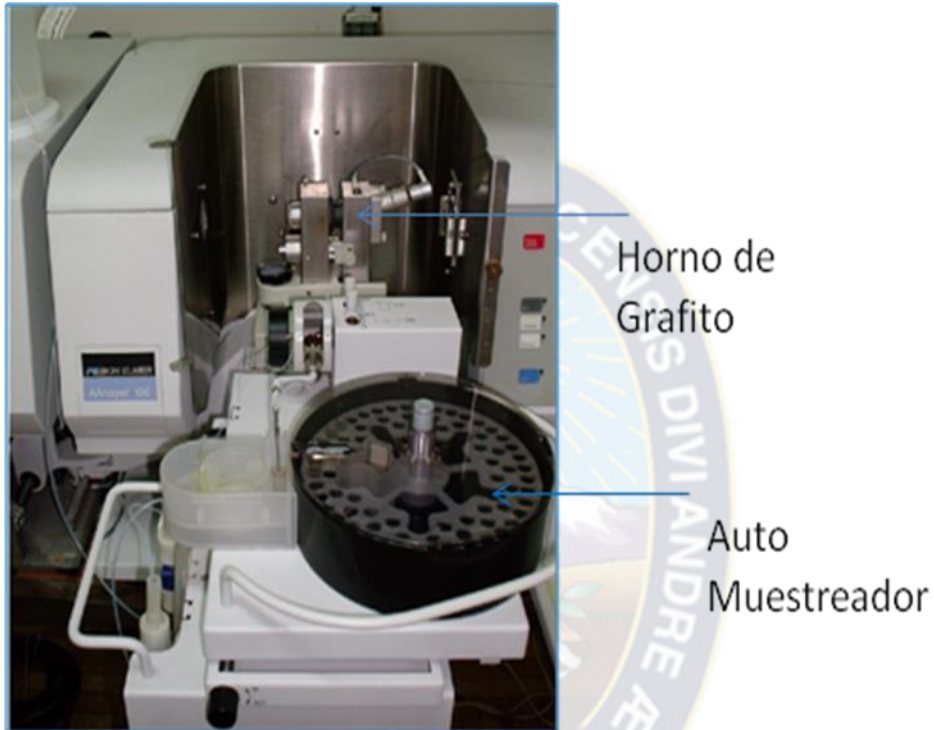
Ingresar en el menú principal en archivo y salir (exit).

10. Cortar la electricidad

Apagar la computadora y el EAA y cerrar los cortapicos y bajar las palancas.



MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE ASOCIACION ATOMICA HORNO DE GRAFITO (EAA- HG).



1. Revisión de la conexión eléctrica

El operario debe realizar una verificación de las condiciones de la instalación eléctrica, asegurándose que la descarga a tierra es la optima para el buen desenvolvimiento del instrumento

2. Desconectar el nebulizador y quemador de la técnica de Llama

Para sacar el sistema de nebulización, detrás de este apretar el botón para desconectar el sistema eléctrico y después de la parte frontal apretar la palanca para poder sacar el sistema completo y desconectar el tubo de desagüe

3. Encendido de EAA

Una vez verificado la instalación eléctrica 220V, subir las dos palancas del laboratorio y encender los cortapicos del sistema del Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA).

4. Apertura de válvulas

Antes de encender la computadora abrir la válvula del tanque Argón 5.0, ya que esto habilita el programa del horno de grafito

5. Encendido de la computadora

Encender la computadora y seleccionar el programa AA WinLab Analyst 100, en la ventana de la técnica seleccionar Horno de Grafito (Furnace)

6. Encendido del equipo refrigerante

Este instrumento es clave para el funcionamiento del horno de grafito (HG), ya que sin este podría causar daño a todo el sistema (NO APAGAR NUNCA ESTE ACCESORIO)

7. Encendido de Horno de Grafito

Para encender el HG, colocar la palanca de la parte posterior en posición de ON y encender el equipo

8. Iniciar el programa AA WinLab Analyst 100

Iniciar el paquete AANALYST 100 y dejar ingresar hasta que nos pida la opción de horno de grafito (Furnace). En caso que el equipo no reconozca apretar el botón **IEEE**, el cual reinicia la etapa de reconocimiento del sistema a utilizar ya sea EEA-LL o EEA-HG.

9. Abrir el espacio de trabajo

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo (file), luego seleccionar abrir (open) espacio de trabajo (workspace), seleccionar la opción Horno2.frn

10. Elección del método

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo (file), luego seleccionar abrir (open) y seleccionar método (method) y seleccionar algún método existente o crear un nuevo método.

11. Crear nuevo método

Si no existe un método creado se puede crear un nuevo método en el menú principal siguiendo los pasos de manual de procedimientos.

12. Encender la lámpara

Introducir la lámpara de cátodo hueco (LCH) en el compartimiento, el programa automáticamente reconoce el voltaje aplicado, verificar si esta corriente es la de trabajo y en caso de que la lámpara este agotado aumentar la corriente al máximo (solo en el caso que exista verificación del tiempo de vida de la lámpara)

13. Alineamiento de la lámpara

Con la lámpara encendida y la ventana de energía empezar a mover los perillas que se encuentran en el compartimiento hasta que la ventana de energía se observe la mayor energía.

14. Alineamiento de horno de grafito

El HG debe ser alineado en función de las características del analito a determinar, ingresar a herramientas (tool) y gráfico continuo, colocar la absorbancia en autocero sin nada en el paso óptico e introducir el horno de grafito, asegurar con sus respectivos tuercas

15. Alineamiento horizontal

Desasegurar la palanca de la parte frontal del HG y mover de tal forma que te pueda dar una valor más bajo en el grafico continuo

16. Alineamiento rotacional

Con la llave girar de tal forma de encontrar el menor valor de absorbancia en el grafico continuo

17. Alineamiento vertical

En el gráfico continuo (graphic continuos); mover las perillas de movimiento vertical hasta obtener el valor más bajo.

ALINEAMIENTO DEL TIP.

18. Alineamiento dentro del HG

Mover las perillas (horizontal y vertical) del automuestreador para el acercamiento del tip a él HG.

19. Alineamiento en el tubo

Mover las perillas del brazo del automuestreador para el acercamiento del tip dentro del HG.

20. Alineamiento en el desagüe

Mover las perillas del brazo del automuestreador para el acercamiento del tip dentro del vaso de lavado

21. Alineamiento en la muestra

En posición 1 del automuestreador se coloca la cubeta con agua y mover las perillas del brazo del automuestreador para el acercamiento del tip dentro del vaso de muestra

22. Encendido de la HG

Con las válvulas ya abiertas la ventana del encendido de la llama nos indicara que el sistema está listo para su encendido con la señal de color verde, en caso de que exista algún problema aparecerá una señal de color rojo, para subsanar este problema verificar las entradas de combustible (tanque de acetileno) y comburente (aire).

23. Verificación de la concentración característica

Abrir en el menú principal, el archivo de herramientas, ingresar al gráfico continuo (graphic continuos), colocar en cero la señal de absorbancia, poner la muestra blanco en el nebulizador y absorber y de nuevo situar en cero la señal, una vez que la señal este en cero, colocar el estándar de chequeo de la concentración característica (este es específico para cada analito, ver en el libro de métodos), observar la absorbancia y debe alcanzar una señal muy próxima a 0,200 unidades de absorbancia.

A continuación abrir del menú principal análisis (analysis) e ingresar a concentración característica (characteristic concentration) colocar la concentración del estándar y la unidad de absorbancia aplicar imprimir y si el resultado está dentro de $\pm 15\%$ se aceptada todos los alineamientos, en caso que este por demás hincar de nuevo el alineamiento y limpieza de todo el sistema.

24. Lectura de la curva analítica y muestras

Una vez que la concentración característica este aceptado realizar las lecturas de los estándares, muestras y soluciones del control de calidad.

25. Apagado de la lámpara

Una vez terminada lecturas apagar la lámpara ingresando en la ventana correspondiente, colocar cero en el espacio para corriente y aceptar. Dejar enfriar la lámpara antes de guardar en su caja.

26. Cerrar la llave de gas y expulsión de gas (bled)

Cerrar la llave de tanque de acetileno y aplicar la expulsión de gas en la ventana de encendido hasta que las manecillas del manómetro llegue a cero.

27. Cerrar el paquete AANALYST 100

Ingresar en el menú principal en archivo y salir (exit).

28. Cortar electricidad

Apagar la computadora y el EAA y cerrar los cortapicos y bajar las palancas.



ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

GENERACIÓN DE HIDRUROS



10. Revisión de la conexión eléctrica

El operario debe realizar una verificación de las condiciones de la instalación eléctrica, asegurándose que la descarga a tierra es la óptima para el buen desenvolvimiento del instrumento

11. Desconectar el nebulizador y quemador de la técnica de Llama

Para sacar el sistema de nebulización, detrás de este apretar el botón para desconectar el sistema eléctrico y después de la parte frontal apretar la palanca para poder sacar el sistema completo y desconectar el tubo de desagüe

12. Encendido de EAA

Una vez verificado la instalación eléctrica 220V, subir las dos palancas del laboratorio y encender los cortapicos del sistema del Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA).

13. Apertura de válvulas

Antes de encender la computadora abrir la válvula del tanque Argón 5.0, ya que esto habilita el programa del Generador de Hidruros.

14. Encendido de la computadora

Encender la computadora y seleccionar en 60 rama inicio/reconfigurar luego deshabilitar el horno de Grafito y el auto muestreador, habilitando el FIAS 100. En la ventana de la técnica seleccionar FMS.

15. Iniciar el programa AA WinLab Analyst 100

Iniciar el paquete AANALYST 100 y dejar ingresar hasta que nos pida la opción de Generador de Hidruros (FIAS). En caso que el equipo no reconozca apretar el botón **IEEE**, el cual reinicia la etapa de reconocimiento del sistema a utilizar ya sea EEA-LL o EEA-FIAS.

16. Abrir el espacio de trabajo

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo (file), luego seleccionar abrir (open) espacio de trabajo (workspace).

8. Elección del método

Ingresar en el menú principal y abrir en archivo (file), luego seleccionar abrir (open) y seleccionar método (method) y seleccionar algún método existente (As, Hg, Se...) o crear un nuevo método.

9. Crear nuevo método

Si no existe un método creado se puede crear un nuevo método en el menú principal siguiendo los pasos de manual de procedimientos.

10. Encender la lámpara

Conectar la lámpara (EDL) a la fuente de energía y verificar la corriente de trabajo de acuerdo al analito (As- 380 mA), dejar calentando la lámpara durante 30 minutos.

11. Alineamiento de la lámpara

Introducir la lámpara en el compartimento de EAA. Con la lámpara encendida y la ventana de energía empezar a mover los perillas de alineamiento horizontal y vertical hasta que en la ventana de energía se observe la mayor energía.

12. Alineamiento del Manto de Calentamiento.

El Manto de Calentamiento con la celda de cuarzo en su interior debe ser alineado en función de las características del analito a determinar. Sacar todo el sistema del manto de calentamiento hacia usted dejando pasar todo el haz de radiación para luego ingresar a herramientas (tool) y gráfico continuo, colocar la absorbancia en autocero sin nada en el paso óptico e introducir el manto de calentamiento, asegurar con sus respectivos tuercas.

13. Alineamiento horizontal

Para este alineamiento, la radiación debe atravesar por el centro de la celda de cuarzo, en lo posible colocar un nivel para observar el alineamiento horizontal.

14. Alineamiento rotacional

Para este alineamiento, la radiación debe atravesar por el centro de la celda de cuarzo, en lo posible colocar un nivel para observar el alineamiento rotacional.

15. Alineamiento vertical

Abrir en el menú principal, el archivo de herramientas tools, ingresar al gráfico continuo (graphic continuos); bajar el manto con la perilla de alineamiento vertical hasta que el haz pase por completo la señal respectiva para el analito (As menor a 0.7 unidades de absorbancia) y luego colocar el cero la señal de absorbancia.

15. Encendido del manto de calentamiento.

En el panel de control del FIAS habilitar la opción heat dejando que el manto alcance la temperatura recomendada para cada analito.

16. Verificación de los conductos de la bomba peristáltica.

Verificar que los conductos del carrier y reductor no estén doblados ni sueltos en cada contacto. Presionar los conductos del carrier y el reductor con las perillas de la bomba peristáltica, teniendo un flujo óptimo de 2 del reductor y 4 del carrier.

17. Lectura de la curva analítica y muestras

Una vez que las condiciones anteriores son establecidas puede realizar las lecturas de los estándares, muestras y soluciones del control de calidad.

18. Cerrar la llave de gas y expulsión de gas.

Cerrar la llave de tanque de argón y aplicar la expulsión de gas mediante lecturas de agua milliQ.

19. Apagado de la lámpara

Una vez terminada lecturas apagar la lámpara disminuyendo la intensidad de corriente al mínimo en la fuente de energía y finalmente apagar la fuente de energía. Dejar enfriar la lámpara antes de guardar en su caja.

20. Apagar el manto de calentamiento.

Pulse el botón on/off heat.

21. Apagar el FIAS.

Pulse el botón on/off.

22. Cerrar el paquete AANALYST 100

Ingresar en el menú principal en archivo y salir (exit).

23. Cortar electricidad

Apagar la computadora y el EAA y cerrar los cortapicos y bajar las palancas.



BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

[1] Ramón C- Ángel Ríos. “Garantía de la Calidad es los Laboratorios Analíticos” Ed. Síntesis. 2004

[2] Luis F. Cáceres. Et-al. “Evaluación de Procedimientos de Digestión de Suelos Para la Determinación de Elementos Traza”. Revista Boliviana de Química .Vol-20, Año 2003.

REVISION BIBLIOGRAFICA

[1] María L Castro E. Asesora “Organización Panamericana de la Salud- Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente- CEPIS”. 2003

[2] Ramón C- Ángel Ríos. “Garantía de la Calidad es los Laboratorios Analíticos” Ed. Síntesis. 2004

[3] Norma boliviana BN- ISO-IEC 17025. IBNORCA. Julio 2005

VALIDACION DE METODOS QUIMICOS.

[4] CENAM (2005) Método Analítico Adecuado; Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados; 2da Ed. CNM-MRD-PT-030.

[5] Goy. GA (1999) Protocolo de Estandarización de Métodos Analíticos; Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Bogotá; Colombia. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/temas/calidad/protocolo.PDF>

[6] ISO-IEC 17025 español

[7] GUIDE EURACHEM CITAC CHEMISTRY

[8] Norma ISO 19011 AUDITORIA

[9] IAEA validación guía

[10] IAEA validación plaguicidas anexo 1

[11] IAEA validación curva calibración anexo 3

[12] IAEA validación estadístico anexo 4

[13] IAEA validación glosario términos anexo 5

- [14] IAEA validación confiabilidad de resultados anexo 6
- [15] IAEA validación visión general y estat 65 analito
- [16] OAA DC-LE-05 Validación 09 03
- [17] AOACI Peer Verified Methods 1999
- [18] Norma ISO 9000: 2000

REFERENCIAS DEL ANALISIS.

- [19] Manual de instrucciones Eppendorf Series 2000 Reference fixed-volume.

RESULTADOS.

- [20] Luis F. Cáceres. Et-al. “Evaluación de Procedimientos de Digestión de Suelos Para la Determinación de Elementos Traza”. Revista Boliviana de Química .Vol-20, Año 2003.
- [21] Goy. GA (1999) Protocolo de Estandarización de Métodos Analíticos; Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Bogotá; Colombia. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/temas/calidad/protocolo.PDF>

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS- LLAMA).....Elaborado por Lic. Oswaldo Ramos.
Lic. Israel Quino.

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA HORNO DE GRAFITO (EAA- HG) ..Elaborado por Lic. Oswaldo Ramos, Lic. Israel Quino.

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA GENERACIÓN DE HIDRUROS.
Oswaldo Ramos, Lic. Israel Quino.

Sitios web

1. Gestión de la Calidad General

- http://www.fao.org/index_es.htm
- <http://www.panalimentos.org/rilaa/e/index.asp>
- http://www.oecd.org/about/0,2337,en_2649_201185,00.html
- <http://www.fda.gov>

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=58&showFR=1>

<http://www.eurachem.ul.pt/guides/valid.pdf>

http://www.scc.ca/Asset/iu_files/1510d_e.pdf

2- Gestión de Calidad Química

<http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/laboratorios.pdf>

<http://www.eurachem.ul.pt/guides/CITAC%20EURACHEM%20GUIDE.pdf>

http://www.enac.es/admin/iframes/documentos//NT_19%20Rev1.pdf

<http://www.eurachem.ul.pt/guides/recovery.pdf>

<http://www.fao.org/docrep/T0845S/t0845s00.htm#Contents>

http://www.scc.ca/Asset/iu_files/1588.pdf

http://europa.eu.int/eur-lex/pri/es/oj/dat/2002/l_221/l_22120020817es00080036.pdf

<http://veterinaria.unex.es/sem/ISOIndic.htm>

<http://veterinaria.unex.es/sem/grupoali.htm>

<http://www.who.it/>

www.who.int/topics/nutrition/en/

<http://www.euro.who.int/eprise/main/who/progs/FOS/Home>

<http://perso.wanadoo.es/acis>

<http://www.foodhaccp.com/index3.html>

<http://www.epa.gov/>

<http://www.mli.kvl.dk/meat/special/nnms/index.htm>

3- Equipos

www.bipm.fr

www.science.oas.org/sim/

<http://www.oiml.org/publications/D/D020-e88.pdf>

<http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7411x2169.pdf>

4- Acreditación

<http://www.iaf.nu/default.htm>

<http://www.ilac.org/>

<http://www.eoq.org>

<http://www.telarc.govt.nz/aplac/aplac.html>



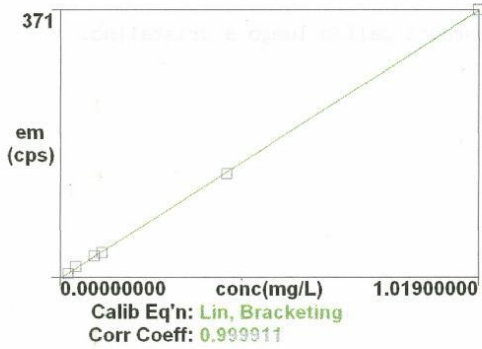
ANEXOS

ANEXO A

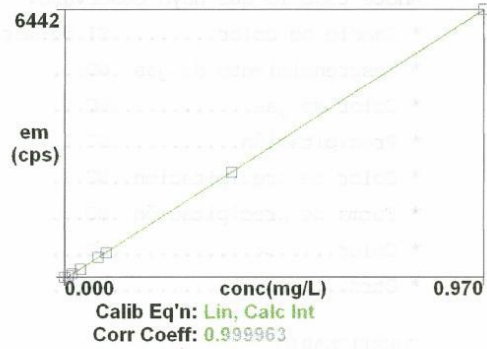
Calib

Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

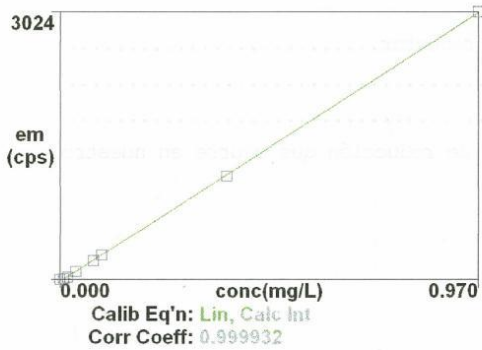
As 188.979



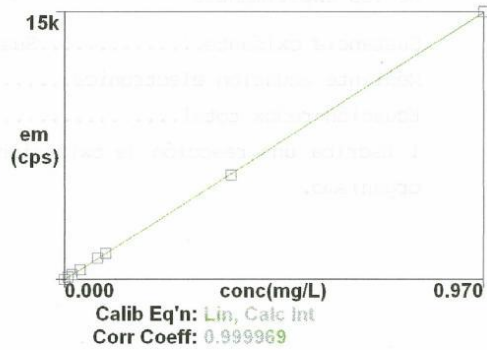
Cd 214.440



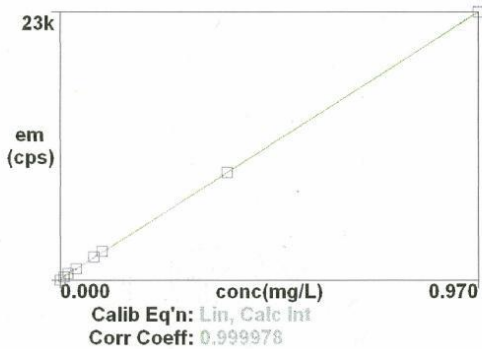
1
Co 228.616



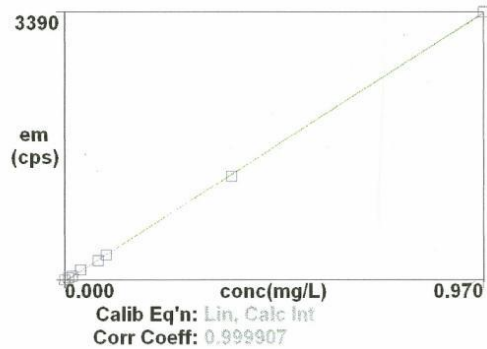
2
Cr 357.869



3
Cu 327.393



4
Ni 231.604



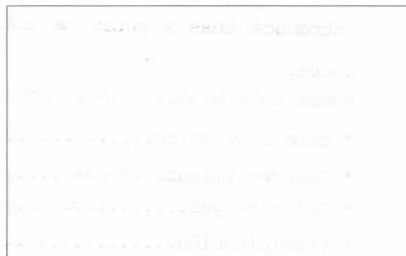
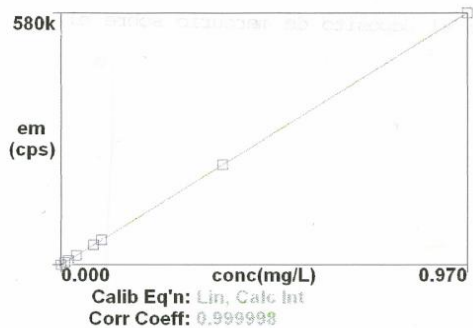
5

6

Calib

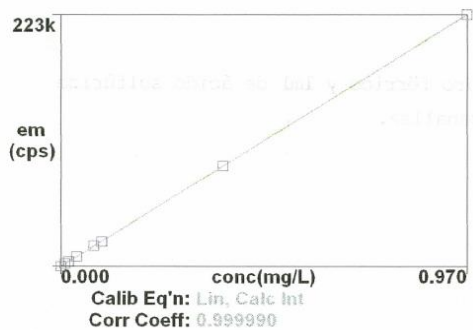
Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

Sr 407.771



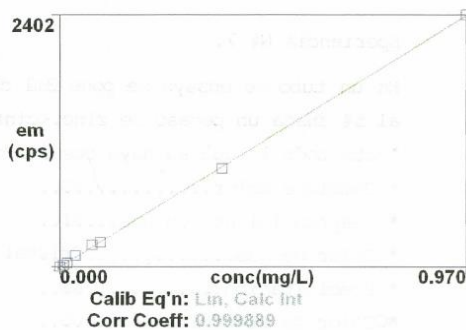
13

Ba 455.403



14

Ba 413.065



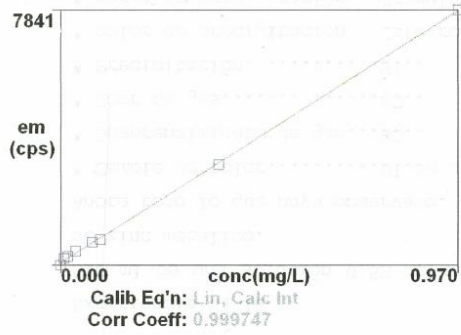
15

16

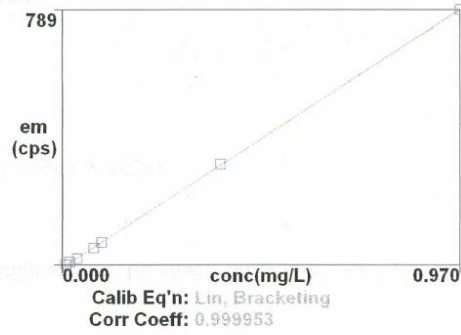
Calib

Method: M026-TX3
Result: R044-MEASSU

Zn 213.857

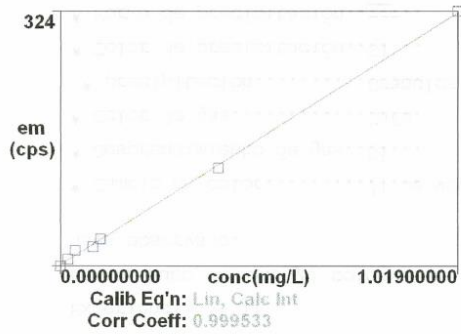


Pb 220.353



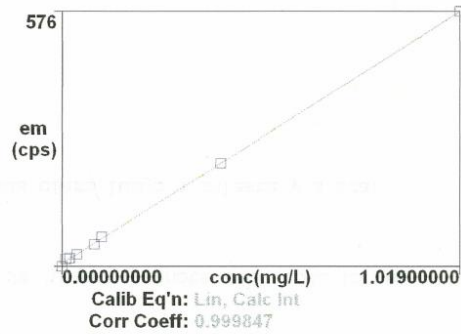
7

Sb 206.836



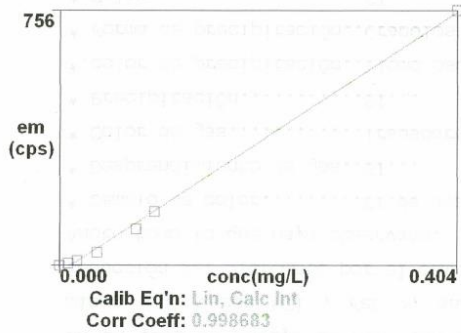
8

Se 196.026



9

Hg 184.886



10

Hg 253.652



11

12

C17-4

QuickTime™ and a
decompressor
are needed to see this picture.

CERTIFICATE OF ANALYSIS C17 METALS IN SOIL

C17 consists of four samples that are ready for analysis following a strong acid digest. The recommended concentrations indicated on the certificate were determined by inter-laboratory comparison with a minimum of forty participants, following statistical procedures consistent with ILAC:G13.

Recommended Concentrations

Sample	Element	µg/g	±
C17-1	Arsenic	12.20	2.61
C17-2	Arsenic	16.63	3.66
C17-3	Arsenic	5.86	1.72
C17-4	Arsenic	20.53	4.43
C17-1	Barium	170.6	28.2
C17-2	Barium	182.1	25.4
C17-3	Barium	40.8	10.5
C17-4	Barium	137.4	23.5
C17-1	Beryllium	0.977	0.428
C17-2	Beryllium	0.997	0.445
C17-3	Beryllium	0.488	0.218
C17-4	Beryllium	0.711	0.245
C17-1	Cadmium	3.95	0.778
C17-2	Cadmium	2.38	0.459
C17-3	Cadmium	0.625	0.307
C17-4	Cadmium	3.33	0.538
C17-1	Chromium	79.9	18.7
C17-2	Chromium	67.4	17.5
C17-3	Chromium	19.6	6.29
C17-4	Chromium	70.4	15.1
C17-1	Cobalt	13.36	2.51
C17-2	Cobalt	15.08	2.49
C17-3	Cobalt	7.52	1.38
C17-4	Cobalt	26.1	4.96

Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories
Suite 310, 1565 Carling Avenue
Ottawa, Ontario Canada K1Z 8R1
Phone (613)233-5300 Fax (613) 233-5501
www.caeal.ca

Recommended Concentrations

Sample	Element	µg/g	±
C17-1	Copper	97.1	13.17
C17-2	Copper	76.9	11.18
C17-3	Copper	28.9	4.93
C17-4	Copper	358	56.7
C17-1	Lead	141.3	25.8
C17-2	Lead	100.6	16.9
C17-3	Lead	33.2	6.35
C17-4	Lead	105.3	17.3
C17-1	Manganese	944	163
C17-2	Manganese	1405	207
C17-3	Manganese	390	53.9
C17-4	Manganese	487	58.8
C17-1	Mercury	1.55	1.02
C17-2	Mercury	2.54	1.70
C17-3	Mercury	1.11	0.76
C17-4	Mercury	0.30	0.20
C17-1	Nickel	50.6	10.2
C17-2	Nickel	61.3	11.7
C17-3	Nickel	23.4	5.12
C17-4	Nickel	481	115
C17-1	Strontium	81.8	15.2
C17-2	Strontium	44.8	9.03
C17-3	Strontium	38.3	6.58
C17-4	Strontium	64.4	18.9
C17-1	Uranium	0.858	0.244
C17-2	Uranium	0.939	0.357
C17-3	Uranium	1.132	0.369
C17-4	Uranium	1.006	0.325
C17-1	Vanadium	37.3	11.8
C17-2	Vanadium	38.6	12.1
C17-3	Vanadium	22.2	7.82
C17-4	Vanadium	36.6	10.49
C17-1	Zinc	1285	225
C17-2	Zinc	1725	317
C17-3	Zinc	186.8	31.5
C17-4	Zinc	793.1	127

Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories
 Suite 310, 1565 Carling Avenue
 Ottawa, Ontario Canada K1Z 8R1
 Phone (613)233-5300 Fax (613) 233-5501
www.caeal.ca