

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**TITULADO:**

**IMPLEMENTACIÓN DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN MUESTREO Y  
ANÁLISIS DE AGUA EN UN LABORATORIO DE ENSAYO**

**PRESENTADO POR:**

**SAIDA SELENE LEONARDO BERNARDO**

**ASESOR**

**Lic. ILY MAZA MEJIA**

**LIMA, PERÚ**

**2011**

***Dedico el presente trabajo a mis queridos padres por su constante***

***apoyo y ejemplo de sacrificio, entusiasmo y perseverancia.***

***A mi novio, el hombre de mi vida, por ser mi complemento***

***y mi inspiración para ser mejor.***

### **AGRADECIMIENTOS**

***Doy gracias a mis queridos padres y hermanos por todo su amor, apoyo y guía durante todo este camino.***

***Doy gracias a mi amado novio por su dedicación amorosa cada uno de nuestros días en el camino que emprendimos juntos.***

***Doy gracias a mis profesores por su guía en este camino de aprendizaje por sus experiencias transmitidas que me dieron las bases para mi logro profesional.***

***Doy gracias al Dr. Israel Jiménez Zapata por aporte en la elaboración de este trabajo.***

***Doy gracias a la Lic. Ily Maza Mejía por el aporte y revisión de este trabajo.***

## INDICE

<i>AGRADECIMIENTOS</i> .....	3
INDICE .....	4
RESUMEN .....	7
CAPITULO 1 GENERALIDADES .....	9
1.1.    Introducción.....	9
1.2.    Antecedentes.....	10
CAPITULO 2 DISEÑO DE LA INVESTIGACION .....	12
2.1.    PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
2.2.    OBJETIVOS.....	12
2.2.1.    Objetivo general.....	12
2.2.2.    Objetivos específicos.....	13
2.3.    IMPORTANCIA DEL TRABAJO .....	13
2.4.    FINALIDAD DE INFORME DE SUFICIENCIA.....	14
2.5.    METODOLOGIA DE TRABAJO .....	14
CAPITULO 3 MARCO TEORICO .....	15
3.1.    LEGISLACIÓN AMBIENTAL EN REFERENCIA A LA CALIDAD DE AGUA EN EL PERÚ. 15	15
3.1.1.    Calidad Ambiental.....	15
3.1.2.    Estándar de Calidad Ambiental (ECA) para Agua.....	15
3.1.3.    Límites Máximos Permisibles (LMP) .....	15
3.1.4.    Estrategia para la implementación de los ECA para el agua.....	16
3.2.    MONITOREO DE CALIDAD DE AGUA .....	18
3.2.1.    Muestra:.....	18
3.2.2.    Muestreo:.....	18
3.2.3.    Metodología para el monitoreo.....	19
3.2.4.    Plan de monitoreo ambiental .....	19
3.2.5.    Selección de los puntos de muestreo de monitoreo de agua .....	20
3.2.6.    Entidades de Normalización .....	20
3.3.    LABORATORIO AMBIENTAL.....	21
3.3.1.    Ventajas de laboratorio de ensayo acreditado.....	21
3.3.2.    Situación actual de laboratorios de ensayo en el Perú.....	22
CAPITULO 4 NORMA DE ACREDITACIÓN DE LABORATORIO DE ENSAYO Y COMPETENCIA TECNICA .....	29

CAPITULO 5 IMPLEMENTACIÓN DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN MUESTREO DE AGUA .....	32
5.1. PROPOSITO DEL MONITOREO AMBIENTAL DE AGUA, FUNDAMENTOS TECNICOS Y METODOS PARA ESTUDIAR LA CALIDAD DE AGUA.....	32
5.1.1. Propósito del monitoreo ambiental de aguas .....	32
5.1.2. Componentes específicos de un plan de monitoreo .....	33
5.1.3. Fundamentos técnicos y Métodos de muestreo .....	33
5.1.4. Alcance del laboratorio de ensayo en el monitoreo.....	42
5.2. MUESTREO DE AGUA .....	42
5.2.1. Requisitos del personal de muestreo .....	42
5.2.2. Coordinación del muestreo.....	43
5.2.3. Tipos de Muestreo.....	44
5.3. PLAN DE MUESTREO .....	45
5.3.1. Contrato .....	46
5.3.2. Pre – muestreo.....	46
5.3.3. Muestreo .....	50
5.3.4. Post – Muestreo.....	62
5.4. Aseguramiento y control de calidad (AC/CC) en el muestreo .....	64
CAPITULO 6 IMPLEMENTACION DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN ANALISIS DE AGUA	68
6.1. Validación.....	69
6.1.1. Precisión:.....	70
6.1.2. Repetibilidad: .....	70
6.1.3. Precisión Intermedia: .....	70
6.1.4. Reproducibilidad Interna: .....	70
6.1.5. Reproducibilidad: .....	70
6.1.6. Exactitud: .....	72
6.1.7. Linealidad: .....	72
6.1.8. Límite de detección:.....	73
6.1.9. Limite de cuantificación .....	73
6.1.10. Robustez o solidez:.....	73
6.1.11. Veracidad .....	74
6.1.12. Selectividad .....	74
6.2. Grupo de control de calidad del método.....	74
6.2.1. Blanco de Método (BLM): .....	74

6.2.2.	Estándar (STD):.....	75
6.2.3.	Adiciones Iniciales y Adiciones Duplicadas (ADI/ADD): .....	76
6.2.4.	Blanco de Método Adicionado (BLM-ADI): .....	76
6.2.5.	Muestras Duplicadas (DUP): .....	76
6.2.6.	Muestra de Control (MC): .....	77
6.3.	Calculo de precisión de los resultados de análisis- Adiciones y Duplicados .....	77
6.4.	Calculo de exactitud de los resultados de análisis.....	78
6.5.	Cartas de control.....	78
6.5.1.	Calculo de límites de control y advertencia:.....	79
6.5.2.	Reglas de decisión y ejemplos de de las cartas de control de calidad .....	80
6.6.	Incertidumbre de la medición.....	81
6.7.	Trazabilidad de la medición .....	82
CAPITULO 7 CONCLUSIONES.....		84
BIBLIOGRAFIA.....		85
ANEXOS .....		87

## IMPLEMENTACION DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN MUESTREO Y ANALISIS DE AGUA EN UN LABORATORIO DE ENSAYO

### RESUMEN

Desde hace varias décadas las organizaciones internacionales han estado involucradas y comprometidas en resolver los diversos problemas de la contaminación usando como herramienta el monitoreo de la calidad de agua, realizando diversos proyectos a escala mundial, regional y local ante la demanda creciente del agua, como recurso natural, cuya disponibilidad es reducida y presenta una problemática dado que estos cursos naturales son utilizados como receptores y medios de evacuación de aguas servidas domésticas e industriales.

Decisiones importantes como establecer límites máximos permisibles de contaminantes en el ambiente o el control de los mismos, entre otras decisiones como controlar los materiales contra especificaciones o límites legales, se basan en los resultados de análisis químico cuantitativo. Cuando las decisiones se basan en resultados de los análisis, es importante tener alguna indicación de la calidad de los resultados, es decir, la medida en que pueden ser fiables. En los laboratorios de servicio es un requisitos introduzcan medidas de **control de calidad** para garantizar que son capaces de suministrar datos de la calidad requerida. Como consecuencia de estos requisitos, los químicos están, por su parte, sometidos a una creciente presión para demostrar la calidad de sus resultados, y en particular a fin de demostrar su aptitud para el uso por dar una medida de confianza que puede colocarse en el resultado. (Erachem CITAC, 2000)

En los últimos años, los laboratorios de química que brindan servicios técnicos analíticos encaminan sus esfuerzos hacia la **acreditación** de sus ensayos con el propósito de brindar una información con mayor credibilidad, útil para la toma de decisiones en el marco económico y comercial, en las decisiones médicas y las referidas al medio ambiente u otras.

El aseguramiento de la calidad incluye un plan escrito, autorizado y definido que garantiza que las responsabilidades y frecuencia de auditorías, reportes, corrección y aseguramiento

estén precisadas desde el inicio de cada actividad. Comprende la revisión de todas las actividades del laboratorio, incluidos el personal y las instalaciones así como su interrelación con la estructura de la institución.

El presente informe de suficiencia describe procedimientos para el monitoreo de aguas en territorio peruano sobre la base de instrumentos técnicos normativos existentes a nivel nacional e internacional las que incluye el aseguramiento de la calidad de mencionado procedimiento y de los resultados que se obtienen en campo y el análisis en el laboratorio de ensayo de acuerdo a la experiencia laboral del autor cuya aplicación ha permitido liderar el departamento de calidad en un laboratorio de ensayo, privado, dedicado al Muestreo y Análisis de muestras ambientales de agua, aire y suelo, acreditado a nivel nacional e internacional.



## **CAPITULO 1**

### **GENERALIDADES**

#### **1.1. INTRODUCCIÓN**

Los laboratorios de ensayo actúan como herramienta de medición en la evaluación del cumplimiento de las leyes ambientales dado que proporcionan datos que sirven para la fiscalización ambiental a nivel nacional. Además, son considerados en el proceso de elaboración de protocolo para la medición de estándares de calidad ambiental para el agua motivo por el cual es necesario que demuestren tener la capacidad y la calidad analítica.

Ante dicha situación, los químicos que laboran en laboratorios de ensayo han ido implementando sistemas de gestión que contemplan aseguramiento de la calidad de los datos ambientales (resultado de análisis) y el muestreo de aguas. Sin embargo, para garantizar la confianza de la calidad de los datos a los cliente y entidades de control y vigilancia ambiental es necesario la acreditación de los métodos de ensayo y de manera complementario, el muestro, de ser el caso que el muestreo forma parte del servicio que brindan estos laboratorios. Este hecho se traduce en lograr la implementación de un sistema de gestión de calidad en laboratorios de ensayo basado en la norma internacional ISO/IEC 17025 “Requisitos técnicos para la competencia de laboratorios de ensayo”.

La implementación de los requisitos norma internacional ISO/IEC 17025 para la acreditación demanda un equipo multidisciplinario en el que el profesional químico toma un papel fundamental dado que la implementación de el procedimientos de muestreo de aguas requiere criterios químicos y técnicos en campo, así como conocimientos en implementación de metodologías analíticas estandarizadas o la implementación de metodologías validadas y la constante mejora del sistema de gestión que permitirá un manejo eficiente de los recursos humanos, tecnológicos y económicos para mantener la competencia en el mercado.

## 1.2. ANTECEDENTES

En la medida en que las economías latinoamericanas han abierto, los mercados se han regionalizado y la competencia se ha globalizado ante la llegada de empresarios extranjeros al Perú, las empresas entre ellas los Laboratorios de Ensayos han tenido que fortalecerse para atender al mercado local. Asimismo, como producto de esta globalización han surgido requerimientos adicionales para las empresas como laboratorios como el contar con Sistemas de Calidad.

Por otro lado, el constante crecimiento de la población y de sus actividades establece una demanda creciente de recurso hídrico lo que reduce su disponibilidad, los que a su vez en muchos lugares son utilizados como receptores y medios de evacuación de una serie de residuos que alteran drásticamente la calidad de este recurso natural convirtiéndolo en muchos casos, en una amenaza para el medio ambiente.

En el año 2009, el Programa Nacional de Vigilancia Sanitaria de la Calidad de los Recursos Hídricos, ha evaluado 455 recursos hídricos, entre lagos, lagunas, bahías, esteros y ríos principalmente, de los cuales el 40% superó los valores límites establecidos, principalmente en contaminación bacteriana (coliformes totales y termotolerantes), carga orgánica (Demanda Bioquímica de Oxígeno – DBO), aceites y grasas en recursos hídricos de la costa y metales entre los cuales predomina el plomo y en menor porcentaje el cobre y arsénico en la zonas de la actividad minera en la Sierra, en tanto el mercurio constituye un parámetro crítico en los ríos de Madre de Dios debido a la presencia de la minería informal. En la región Selva donde predomina la actividad de exploración y explotación de hidrocarburos existe la presencia de aceites y grasas e hidrocarburos totales de petróleo. (Ministerio de Salud - Dirección General de Salud Ambiental, 2010)

Por este motivo, las políticas ambientales de nuestro país vienen siendo más incisivas bajo la gestión del ministerio del ambiente que de forma articulada con sus diferentes organismos como, por ejemplo, la dirección general de la calidad Ambiental elaboran protocolos de monitoreo que buscan rescatar prácticas más idóneas que se vienen

realizando en materia de monitoreo de la calidad de aguas continentales (ríos, lagos) por diversos sectores del gobierno peruano y por la actividad privada, entre otros ejemplos.

Los diferentes sectores industriales de hidrocarburos, minero metalúrgico, entre otros mantienen compromisos ambientales legales asumidos en los diferentes instrumentos de gestión ambiental, como son Estudios de impacto ambiental, autorizaciones de operación, normas y procedimientos técnicos legales, entre otros. Estas organizaciones cuentan con altos estándares de calidad en sus procesos por lo que demandan servicios de muestreo y resultados de análisis confiables y validos ya que en base a ello tomaras acciones preventivas o correctivas ante desviaciones de sus compromisos ambientales por lo que no pueden permitirse un fallo de calidad.

Desde el creciente uso de los sistemas de gestión de calidad ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios de ensayo que forma parte de organizaciones mayores o que ofrecen servicios, funcionen de acuerdo a un sistema de gestión de calidad mediante el cual se demuestre su idoneidad técnica para satisfacer los requerimientos del cliente. La tendencia actual es que las entidades reguladoras ambientales fomenta que los análisis de muestras ambientales sean ejecutados por laboratorios acreditados con la Norma ISO /IEC 17025, así como también contratan a mencionados laboratorios por sus servicios de muestreo ambiental a fin de intervenir en las industrias con relación a fiscalización ambiental dado que la capacidad en este ámbito del sector estatal aun es limitada. Por esta misma razón en el alcance del sistema de gestión de calidad del laboratorio debe incluir el muestreo.

## **CAPITULO 2**

### **DISEÑO DE LA INVESTIGACION**

#### **2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En última década han aumentado los laboratorios de análisis y muestreo ambiental, el mayor número de ellos están centralizados en Lima y solo un porcentaje de ellos se dedican al rubro ambiental. Sin embargo, el número de laboratorios ambiental sigue siendo deficiente dado que el control ambiental por parte del estado cada vez es más exigentes en el Perú dictando normas legales tales como Estándares de Calidad de Ambientales (ECA) para el agua, Límites Máximos Permisibles (LMP), ente otros, por lo que los sectores industriales requieren tener mayor control sobre sus procesos para cumplir sus compromisos ambiental para lo cual solicitan los servicios de un laboratorio que cuente con un sistema de gestión de calidad que les garantice la confiabilidad en los resultados y la validez de los procedimientos de muestreo.

La falta de familiarización con los protocolos y técnicas de muestreo de aguas, conceptos de aseguramiento de calidad y control de calidad que forman parte de un sistema de gestión de calidad en el laboratorio, y la falta de un modelo de implementación de los mismos dentro de sus sistemas de gestión reducen la posibilidad de contar con más laboratorios que demuestren su competencia y que inicien su camino a obtener la acreditación bajo la norma internacional ISO/IEC 17025.

#### **2.2. OBJETIVOS**

##### **2.2.1. Objetivo general**

Mostrar un modelo de implementación de aseguramiento de calidad en muestro y análisis de agua, soportado en los requisitos técnicos de la Norma ISO/IEC 17025.

### 2.2.2. Objetivos específicos

1. Resaltar y describir la importancia del muestreo de agua como parte de un programa de monitoreo ambiental para el control de contaminantes ambientales en el Perú.
2. Describir procedimientos de muestreo de aguas implementados en un laboratorio.
3. Describir la aplicación de método ensayo validado para el análisis agua en muestra ambiental.
4. Dar a conocer todo lo concerniente a control de calidad y aseguramiento de calidad de análisis y mostrar el modelo implementado en el sistema de gestión en un laboratorio de ensayo acreditado.

### **2.3. IMPORTANCIA DEL TRABAJO**

Este trabajo es de importancia dado que muestra el uso de técnicas de muestreo y métodos de análisis de muestras de agua implementados por profesionales químicos, entre otros profesionales, las cuales son la aplicación de métodos de análisis estandarizados que a su vez son el resultado de la investigación científica orientados en la búsqueda de técnicas para la evaluación de parámetros los cuales son parte de especificaciones dentro de un proceso.

Además tiene la finalidad de fomentar la implementación de un sistema de gestión de aseguramiento de la calidad de laboratorios estatales o privados que aun no cuentan con el mismo, y que además sirva de referencia a los laboratorios que buscan la mejora continua en su sistema de gestión de calidad eliminando costos de no calidad, uso eficiente de recursos, entre otros, y así éstos inicien el proceso para la obtención de la acreditación a nivel nacional o internacional.

Asimismo, mostrar la importancia de contar con un laboratorio acreditado cuyos resultados confiables sirven a los organismos de regulación ambiental para establecer límites máximos permisibles en temas de calidad ambiental en el Perú.

Es importante aclarar que el presente trabajo no pretende recopilar y mostrar todos protocolos de monitoreo de agua elaborados por las entidades de verificación y control ambiental de nuestro país, sino en base a ellos brindar las herramientas necesarias para

la implementación de procedimientos de muestro de agua de diferentes fuentes y su respectivo aseguramiento de calidad. Además, no se pretende interpretar la norma ISO/IEC 17025, sino enfocar las referencias y aplicación de herramientas necesarias para la implementación del aseguramiento de calidad en muestreo y análisis en el marco de los requisitos técnicos de mencionada norma.

#### **2.4. FINALIDAD DE INFORME DE SUFICIENCIA**

1. Obtener el título profesional de Licenciado en Química.
2. Fomentar la implementación de sistema de gestión de aseguramiento de calidad en muestro y análisis de agua en base a la experiencia obtenida en tres años de experiencia profesional en el campo de gestión de calidad en laboratorio de ensayo, acreditado, en el rubro de monitoreo, muestreo y análisis de muestras ambientales

#### **2.5. METODOLOGIA DE TRABAJO**

La metodología que se empleara para el alcance de los objetivos trazados consta de las siguientes etapas:

1. Evaluación del marco legal de calidad ambiental de agua. Estándares de Calidad ambiental para Agua (ECA) y Límites Máximos Permisibles (LMP).
2. Evaluación de la situación actual de los laboratorios ambientales en el Perú respecto a su capacidad de análisis de parámetros de calidad ambiental para agua.
3. Importancia del aseguramiento de la calidad en el muestreo y análisis de parámetros ambientales en muestras de agua.
4. Principios del Sistema de Aseguramiento de la Calidad en Muestreo y Análisis.
5. Aplicación: procedimientos de muestreo y validación de método de análisis.

## CAPITULO 3

### MARCO TEORICO

#### 3.1. LEGISLACIÓN AMBIENTAL EN REFERENCIA A LA CALIDAD DE AGUA EN EL PERÚ

##### 3.1.1. Calidad Ambiental

Se puede defender el concepto de calidad ambiental como el conjunto de características del ambiente en función a la disponibilidad y facilidad de acceso a los recursos naturales y la ausencia o presencia de agentes nocivos. Asociados a este concepto se encuentran los términos de “Estándar de Calidad Ambiental y “Límite máximo permisible.3.

##### 3.1.2. Estándar de Calidad Ambiental (ECA) para Agua

El ECA para Agua tiene el objetivo de establecer el nivel de concentración o el grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el agua, en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente. Los Estándares aprobados, mediante el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM, son aplicables a los cuerpos de agua del territorio nacional en su estado natural y son obligatorios en el diseño de las normas legales y las políticas públicas siendo un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental. 3

##### 3.1.3. Límites Máximos Permisibles (LMP)

Los límites máximos permisibles son definidos por la legislación ambiental peruana como “la concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos que caracterizan a un efluente o a una emisión, que al ser excedido puede causar daños a la salud, bienestar humano y al ambiente”. La característica más importante de los LMP, es que su cumplimiento

es exigible legalmente; es decir, el titular de la actividad productiva que no cumpla con los mismos puede ser pasible de sanción.

#### 3.1.4. Estrategia para la implementación de los ECA para el agua

Según el Ministerio de Salud el alcance de la estrategia para la implementación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua es aplicable a las aguas superficiales y marino costeras en el ámbito nacional.

Por consiguiente se han adoptado líneas de Acción, entre ellas encontramos las siguientes: (Dirección General de Salud Ambiental - Ministerio de Salud)

a. *Fortalecimiento de capacidades técnicas y administrativas de los organismos públicos y entidades privadas vinculadas a la Gestión de Calidad de Agua,* para lo cual, entre otras acciones consideradas, se tiene los siguientes:

- Impulsar la creación de una **Red Nacional de Laboratorios** públicos y privados orientado al fortalecimiento de la capacidad analítica que implique la realización de pruebas de suficiencia analítica, entre otros aspectos.
- Promover la estandarización de **Metodologías para el análisis** y procedimientos de muestreo.
- Fortalecer la capacidad del personal involucrado en la fiscalización de la Autorización de Vertimientos considerando la calidad sanitaria en el cuerpo receptor en el marco de la Ley General de Aguas vigente.

Los resultados esperados: Organismos públicos y entidades privadas capacitadas y fortalecidas para la adecuada Gestión de la Calidad de Agua que cuentan con los instrumentos suficientes para el control y vigilancia de la calidad de los cuerpos de agua

b. *Homologación de protocolos, metodologías, instrumentos de control para el análisis de aguas orientado a la determinación o control de los ECA*



*para Agua*, para lo cual, entre otras acciones consideradas, se tiene los siguientes:

- Evaluar los protocolos y metodologías para **el análisis de agua** con fines de homologación.
- Promover la acreditación y certificación de los **laboratorios** a nivel nacional en la cual incluyan los parámetros de los ECA para agua. **Mientras no se cuente con dicha acreditación o certificación se deberá realizar las pruebas de suficiencia analítica.**
- Difundir los protocolos y metodologías homologadas para el desarrollo del **monitoreo y análisis de agua**.

Los resultados esperados: Entidades y laboratorios acreditados y certificados que utilizan protocolos y metodologías homologadas. Información sobre protocolos y metodologías homologadas de conocimiento público.

c. *Promover la sensibilización de la población sobre la necesidad de conservar la calidad ambiental del agua, considerando la implementación de los Estándares de Calidad Ambiental del Agua*, para lo cual, entre las acciones a tomar, se tiene las siguientes:

- Realizar campañas de sensibilización en los centros educativos a todo nivel sobre la importancia del cuidado de los cuerpos de agua.
- Coordinar con el Ministerio de Educación para la incorporación en las curriculas educativas los temas sobre la conservación de los cuerpos de agua.

Los resultados esperados: *Población sensibilizada en la importancia de conservar los cuerpos de agua. Temas de conservación de los cuerpos de agua incluida de manera oficial en las curriculas educativas.*

- d. *Revisión y formulación de Límites Máximos Permisibles (LMP) sectoriales para que guarden coherencia con los ECA para agua.*

Los resultados esperados:

Contar con la caracterización de los cuerpos de agua a nivel nacional, con enfoque de cuencas. LMP establecidos guarden coherencia con los ECA para cuerpos de agua en base a estudios técnicos y científicos.

### **3.2. MONITOREO DE CALIDAD DE AGUA**

Monitoreo de calidad del agua es la práctica de la evaluación de la química, física y biológica características del agua en arroyos, lagos, estuarios y aguas costeras y aguas subterráneas información relativa a establecer normas y proporcionar información acerca de si estas aguas son adecuado para consumo, la natación, el riego y servicios de los ecosistemas. Los objetivos del monitoreo de calidad del agua a menudo incluyen identificar problemas específicos de calidad del agua que afectan la salud de los seres humanos y los ecosistemas, determinar tendencias a largo plazo en la calidad del agua, documentar los efectos de la prevención de la contaminación o remediación, y proporcionar evidencia del cumplimiento de la regulación y las disputas legales. (Migliaccio, Yuncong Li and Kati, 2011)

#### **3.2.1. Muestra:**

Es una porción de una matriz ambiental o de fuente que se selecciona de acuerdo con un procedimiento pre-escrito según el caso, para determinar las características de la matriz.

#### **3.2.2. Muestreo:**

El muestreo es un procedimiento definido por medio del cual se toma una parte de sustancia, material o producto a fin de caracterizar la muestra representativa del cuerpo de agua en base a parámetros físico, química y biológica, hidrológica, etc.

### 3.2.3. Metodología para el monitoreo

La metodología para el monitoreo del recurso agua pretende puntualizar los aspectos sobre los cuales se recaba información para obtener un diagnóstico del estado de este recurso natural en relación con las actividades, obras o proyectos

### 3.2.4. Plan de monitoreo ambiental

Se entiende por Plan de monitoreo ambiental a las acciones de observación, muestreo, medición y análisis de datos técnicos y ambientales que se toma para definir las características del medio o entorno, identificar los impactos ambientales de las actividades, obras o proyectos en sus diferentes fases, y conocer su variación o cambio durante el tiempo. (Jose Luis Aramayo Mérida, 2010)

Los objetivos específicos del Plan de Monitoreo Ambiental son:

- Establecer la metodología para determinar el estado agua de las actividades, obras o proyectos de las organizaciones.
- Contar con un protocolo de monitoreo ambiental para establecer el estado de agua en actividades, obras o proyectos y que por sus características lo requieran, incluyendo cómo, dónde, cuándo y quién se encarga de los mismos.
- Establecer parámetros que permitan estandarizar los monitoreos ambientales.

En la planificación y ejecución de los monitoreos, se considera aspectos como los siguientes:

- Muestreo representativo y sistematización estadística son factores importantes para el diseño de un plan de monitoreo específico. La apropiada interpretación de los resultados de los datos es de suma importancia.
- El plan de muestreo debe resultar suficientemente flexible para solucionar dichos problemas lugares inaccesibles.

- Minimizar el tiempo transcurrido entre el muestreo de análisis de laboratorio. Si es inevitable, es necesario que se utilicen métodos adecuados de conservación y almacenaje.

Es esencial un plan que asegure la calidad y que sea flexible a imprevistos.

#### 3.2.5. Selección de los puntos de muestreo de monitoreo de agua

Un punto de muestreo es un lugar representativo del cuerpo de agua en estudio, en el cual las muestras serán tomadas. El lugar exacto en que la muestra es tomada normalmente se llama estación o micro localización. La selección de los puntos de muestreo requiere considerar los objetivos del monitoreo y conocer la geografía del sistema hídrico, así como los usos del agua y de cualquier descarga de desechos. (Jose Luis Aramayo Mérida, 2010)

#### 3.2.6. Entidades de Normalización

Son entidades o agencias que se encargan de editar normas, guías o protocolos del muestreo. Las entidades de normalización pueden ser estatales (Ministerio de Energía y Minas y Ministerio de la producción) o plurinacionales ISO, EPA, APHA). En el Perú, el organismo encargado de establecer normas nacionales es INDECOPI.

Protocolos de Muestreo son guías en las que se establecen entre otros lo siguiente:

- Programa de monitoreo
- Definición de las fuentes de contaminación.
- Ubicación de los puntos de muestreo
- Parámetros a analizar.
- Frecuencia de muestreo.
- Métodos generales y específicos.
- Toma de muestras.
- Preservación
- Análisis de muestras.
- Criterio para la selección del laboratorio.

- Colección y análisis de resultados

### 3.3. LABORATORIO AMBIENTAL

Un laboratorio ambiental es un laboratorio de ensayo que se dedica a las mediciones de las características físicas, químicas, biológicas o toxicológicas de las descargas al medio ambiente.

#### 3.3.1. Ventajas de laboratorio de ensayo acreditado

- *Reconocimiento de la competencia para efectuar pruebas:* Para mantener este reconocimiento, los laboratorios son re-evaluados regularmente por un organismo acreditador, en el Perú es el Servicio Nacional de Acreditación – INDECOPI para asegurar su cumplimiento continuo con requisitos, y para cerciorarse que su estándar de operación es mantenido
- *Alta estima nacional e internacional como un indicador confiable de competencia técnica:* A través de un sistema de acuerdos internacionales los laboratorios acreditados reciben una forma de reconocimiento internacional, el cual permite que sus resultados sean más fácilmente aceptados en mercados extranjeros.
- *La acreditación de laboratorios emplea el criterio y procedimientos específicamente desarrollados para determinar competencia técnica:*  
Asesores técnicos especializados efectúan una evaluación minuciosa de todos los factores en un laboratorio que afectan la producción de resultados de pruebas o calibración. Los organismos acreditadores usan la norma ISO/IEC 17025 para determinar factores relevantes de la competencia técnica incluyendo:
  - ✓ La competencia técnica del personal.
  - ✓ Validez y adecuación de las pruebas
  - ✓ Trazabilidad de mediciones y calibraciones a una norma nacional
  - ✓ Aptitud, calibración y mantenimiento del equipo
  - ✓ Medio ambiente conducente para efectuar pruebas

- ✓ Muestreo, manejo y transporte de productos en que se efectuarán pruebas
- ✓ Aseguramiento de la calidad de resultados de pruebas y calibración

### 3.3.2. Situación actual de laboratorios de ensayo en el Perú.

El Ministerio del Ambiente a través del Viceministerio de Gestión Ambiental evaluó la situación de los laboratorios ambientales en el Perú con el objetivo de conocer la capacidad analítica de los laboratorios para cumplir con el I D.S. N.º 002-2008 MINAM (31/07/2008), donde se aprueban los Estándares de Calidad Ambiental para el Agua. 7

El trabajo se realizó a través de una encuesta enviada a 168 laboratorios ambientales acreditados y no acreditados a nivel nacional, que realizan análisis de calidad de agua (Periodo de: Nov - 2008 a Feb - 2009). La población de laboratorios objetivo se obtuvo de los siguientes directorios: Indecopi, Asamblea Nacional de rectores, Ministerio de Salud (DIRESA, DISA, DESA), entre otros.

Los resultados de la encuesta se deberá tomar como un preliminar o referencial, dado que la capacidad general de respuesta ha sido del 35%, ya que de 168 encuestas enviadas, solo se recibió 59 encuestas debidamente llenadas.

En base a la encuesta se tuvo la siguiente información:

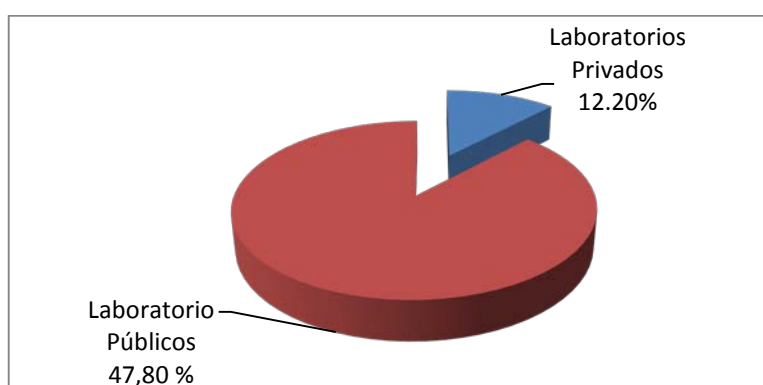
- a. Dentro de los laboratorios no acreditados se encuentran laboratorios de universidades nacionales, universidades privadas, y diversos laboratorios de organismos del estado, según muestra la tabla 1.

**Tabla 1: Encuestas enviada y recibidas a nivel nacional<sup>7</sup>**

LABORATORIO	SECTOR	ENVIADOS	RECIBIDOS	%
<b>Acreditados</b>	Servicios ambientales	23	12	52
<b>No acreditados</b>	Universidades	51	5	10
	Salud	35	16	46
	Producción	3	3	100
	Energía y Minas	2	2	100
	Vivienda	49	20	41
	Agricultura	3		0
	Ministerio Publico	1		0
	Ministerio de defensa	1	1	100
Total		168	59	35

Asimismo, el grafico 1 se muestra la proporción de laboratorios públicos respecto a los laboratorios privados.

**Gráfico 1: Proporción de laboratorios privados y públicos. 7**



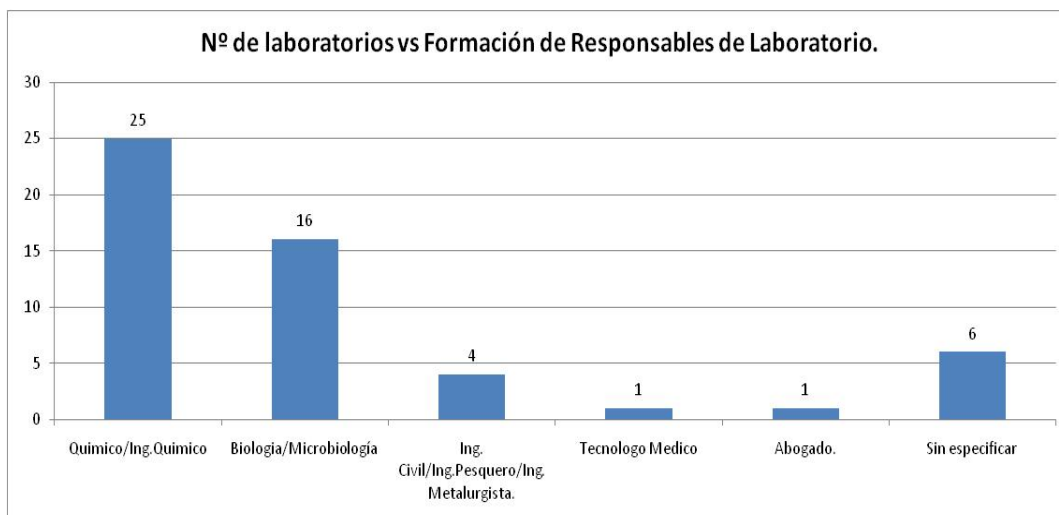
De la tabla 1 se puede observar que la solo el 23% de laboratorios son acreditados dentro de las cuales destacan los laboratorios que no pertenecen a los sectores gubernamentales incluyendo a univerisades nacionales. Según

la encuesta solo un laboratorio de una universidad particular se encuentra acreditada. Para reforzar esta información se tiene el gráfico 1 en el que se muestra que más de la mitad de los laboratorios son del sector público. Este hecho resulta preocupante dado a la relevancia que tienen los laboratorios de análisis como instrumentos trascendentales en el desarrollo de nuestro país.

- b. Los laboratorios ambientales se encuentran a cargo de profesionales que no necesariamente son profesionales químicos. El gráfico 2, muestra la formación de los encargados o responsables de los laboratorios de ensayo que respondieron a la encuesta en mención.

Es preciso indicar que 56 laboratorios respondieron esta pregunta. Además que en caso de los 6 laboratorios “Sin especificar” 3 laboratorios han sido encargados a profesionales con Magíster y los otros 3 a personas que tienen nivel superior, pero no especificaron la carrera.

**Gráfico 2: Formación de responsables y/o Jefes de laboratorios.7**



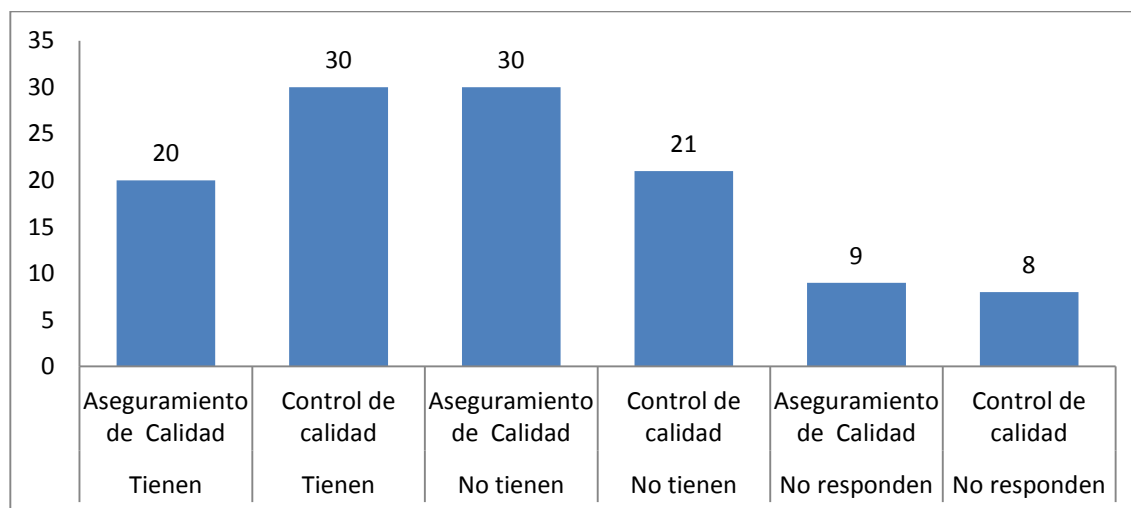
Es notorio que la presencia de los profesionales químicos destaca aproximadamente en 50%, pudiendo aun destacar más, dado que se trata de laboratorios de análisis ambientales las que incluyen entidades



gubernamentales en las que con un entrenamiento en sistemas de gestión de calidad, los químicos orientados a sector empresarial, pueden lograr liderar laboratorios del sector privado y nacional y de esta manera incluso crear necesidades de formación que se encuentren acorde con requisitos de la globalización. Así como también, aportar y otorgar alternativas de solución en el marco de su formación, a las nuevas propuestas ambientales dentro de las políticas que enmarcan la preocupación ambiental de nuestro país.

- c. El 46% de laboratorios basan su sistema según la norma ISO/IEC 17025. Sin embargo aun existen laboratorios (14) que indican que emplean Normas SUNASS, Norma sanitaria de DIGESA, Normas APHA, Normas AOAC, Normas AFNOR, Ley general de Aguas, Protocolos elaborados por DIGESA y Proyecto INDECOPIPTB - Alemania. Sin embargo, de los señalados únicamente la norma ISO/IEC 17025 es referida al aseguramiento de calidad de los datos y la acreditación de esta norma involucra pruebas de desempeño. Las otras normas son asociadas a la calidad ambiental o se refieren a métodos analíticos, lo cual refleja que aún existe desconocimiento de este tipo de sistema.
- El grafico 3, muestra el número de laboratorios encuestados que cuentan con un sistema de gestión de calidad implementado.

**Gráfico 3: Número de laboratorios que implementaron un sistema de gestión de calidad. 7.**



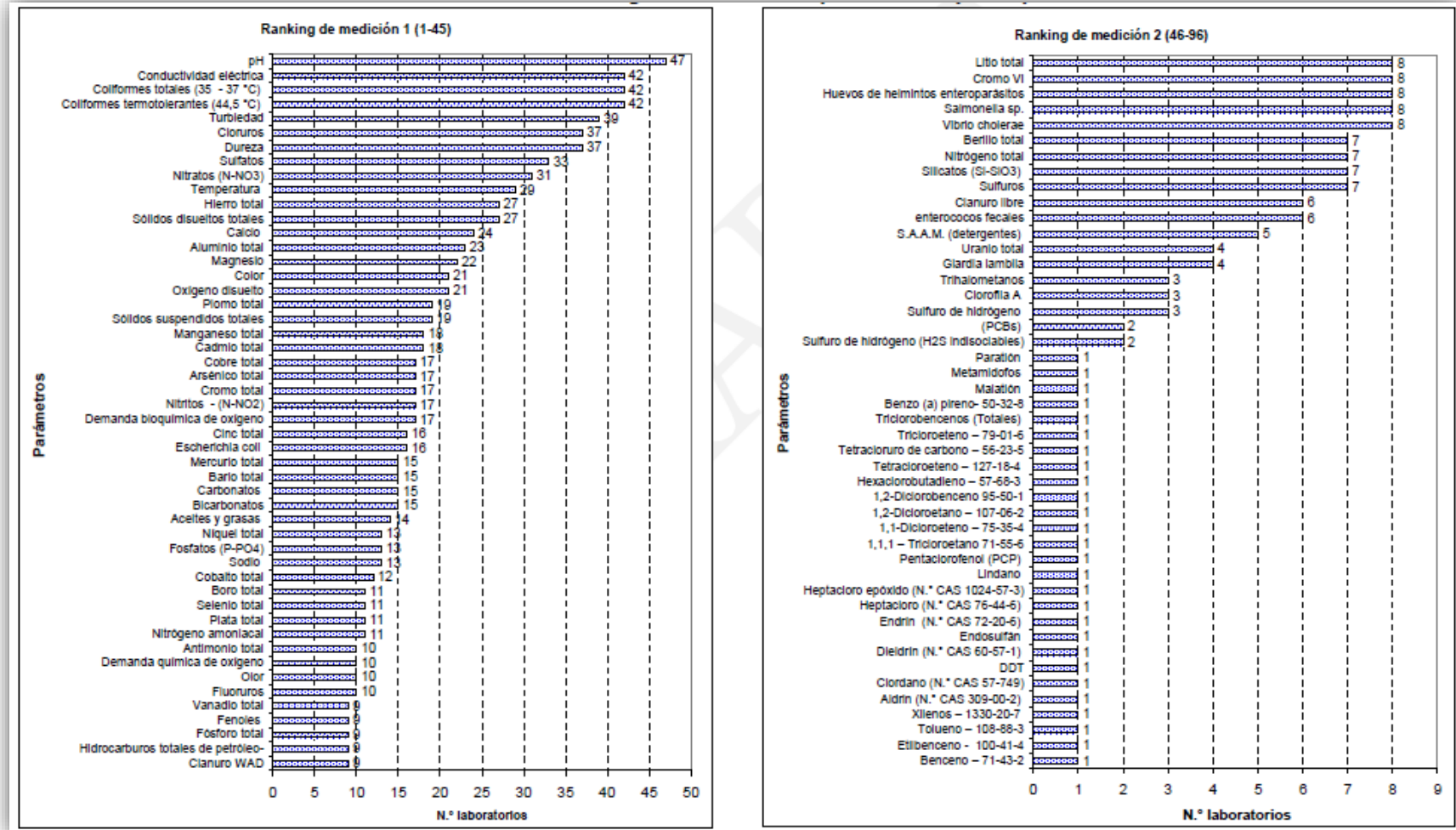
- d. Los laboratorios emplean como material de referencia diferentes tipos de materiales, en algunos casos no es claro como se emplea en el control de calidad.
- e. Se encontró que algunos laboratorio no han incorporado la validación de los métodos analíticos y el cálculo de incertidumbre
- f. De la lista de parámetros del ECA para agua se encontró que los compuestos orgánicos a nivel de residuos son los parámetros menos analizados, esto puede darse por diferentes motivos dentro de los cuales pueden estar, poca demanda, alto costo de equipos cromatográficos, dificultades para la acreditación del método por la complejidad o falta de químicos con experiencia, etc. La tabla 2 muestra el número de parámetros del ECA medidos por los laboratorios ambientales.

**Tabla 2 Numero de parámetros del ECA de agua medidos y no medidos. 7**

<b>Grupo de Parámetros</b>	<b>Medidos</b>	<b>ECA</b>	<b>No Medidos</b>
I. Básicos	9	10	1
II. Iones mayores y complementarios	16	17	1
III. Nutrientes.	6	6	...
IV. Trazas de Metales (inorgánicos)	22	22	...
V. Compuestos orgánicos	6	6	...
VI. Compuestos orgánicos a nivel de residuos	29	33	4
VII. Microbiológicos	8	8	...
<b>Total</b>	<b>96</b>	<b>102</b>	<b>6</b>

Además, el grafico 4 muestra el número de laboratorios que miden los diferentes parámetros de los ECA para agua y se puede observar que de los 29 parámetros dentro de compuestos orgánicos a nivel de residuos, 27 los realiza un solo laboratorio, solamente los trihalometanos y los bifenilos policlorados (PCBs), son analizados por 3 y 2 laboratorios, respectivamente, lo cual es una ventaja competitiva de este laboratorio frente a los demás. Aunque también se puede decir que puede ser desventajoso dado que si el laboratorio no es acreditado, la calidad del resultado puede ser discutible.

Gráfico 4: Oferta Total para medir parámetros del ECA en el agua. 7



## **CAPITULO 4**

### **NORMA DE ACREDITACIÓN DE LABORATORIO DE ENSAYO Y COMPETENCIA TECNICA**

La Norma Internacional ISO/IEC 17025 contiene todos los requisitos que los laboratorios de ensayo y calibración tienen que cumplir si es que desean demostrar que operan bajo un sistema de gestión, que son técnicamente competentes y que son capaces de generar resultados técnicamente válidos. Los organismos de acreditación como el Servicio Nacional de acreditación – INDECOPI, el Standar Council of Canadá (SCC), entre otros, los cuales reconocen la competencia técnica de laboratorios de ensayo deben utilizar esta Norma como base para la acreditación. Esta norma es para ser utilizada por los laboratorios en el desarrollo de su sistema de gestión de calidad, administrativa y técnica que dirigen sus operaciones. Los requisitos a cumplir de norma están divididos en dos capítulos (ver tabla 3). El Capítulo 4 “REQUISITOS RELATIVOS A LA GESTIÓN”, establece los requisitos para la gestión de orden administrativo sólida, mediante el cual el laboratorio ambiental puede tener la trazabilidad de servicio análisis y muestreo que brinda a sus clientes; y el capítulo 5 “REQUISITOS TECNICOS”, establece los requisitos para la competencia técnica en los tipos de ensayo que el laboratorio lleva a cabo, incluyendo el muestreo, es decir , permite tener un aseguramiento de los resultados analíticos y de muestreo.

Para obtener la acreditación es necesario que el laboratorio implemente todos los requisitos de esta norma así como todos los documentos que evidencien la implementación.

**Tabla 3: Requisitos Generales para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración.**

Cap. 4: REQUISITOS DE GESTIÓN		Cap. 5: REQUISITOS TECNICOS	
4.1	Organización.	5.1	Generalidades
4.2	Sistema de Gestión.	5.2	Personal
4.3	Control de documentos.	5.3	Instalaciones y condiciones ambientales
4.4.	Revisión de los pedidos, ofertas y contratos.	5.4	Métodos de ensayo y calibración y validación de métodos.
4.5	Subcontratación de ensayos y de calibraciones	5.5	Equipos
4.6	Compras	5.6	Trazabilidad de mediciones
4.7	Servicio al cliente	5.7	Muestreo
4.8	Quejas	5.8	Manipulación de ítems de ensayo y calibración.
4.9	Control de trabajos de ensayos o calibración no conforme	5.9	Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y la calibración.
4.10	Mejora	5.10	Informe de resultados.
4.11	Acciones correctivas		
4.12	Acciones preventivas		
4.13	Control de registros		
4.14	Auditorías internas		

El sistema de aseguramiento de calidad que tiene establecido un laboratorio ambiental acreditado, para obtener resultados confiables y defendibles está respaldado entre otros por un modelo de aseguramiento y control de los resultados analíticos en laboratorio y muestreo implementado, uso de materiales de referencia certificados, uso de muestra de control, mantenimiento y calibración de los equipos utilizados en los análisis, analistas calificados, participación en pruebas inter e intra laboratorios, uso de metodología estandarizada o

calidad de acuerdo al alcance del método, ejecución de auditorías del sistema de gestión de calidad por personal independiente del área auditada o por auditores independientes a la organización y registros que evidencien la trazabilidad en todo el proceso de servicio de muestreo y análisis,

Un laboratorio ambiental que implemente un sistema de gestión de calidad en el laboratorio y no se encuentre acreditado no tiene garantías en la confiabilidad de la calidad de sus resultados ante el cliente y los organismos de control y fiscalización del estado y a nivel internacional.

En adelante el presente trabajo muestra cómo se realizó parte de la implementación, sobre todo, de los requisitos técnicos para transmitir la experiencia en la implementación del aseguramiento de la calidad en el muestro de aguas.

## CAPITULO 5

### IMPLEMENTACIÓN DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN MUESTREO DE AGUA

#### 5.1. PROPOSITO DEL MONITOREO AMBIENTAL DE AGUA, FUNDAMENTOS TECNICOS Y METODOS PARA ESTUDIAR LA CALIDAD DE AGUA

##### 5.1.1. Propósito del monitoreo ambiental de aguas

Entre los propósitos del monitoreo se encuentran las siguientes:

- Evaluar la calidad de fuentes de agua.
- Monitorear la calidad de agua para consumo humano.
- Evaluar el tipo de contaminación generada en un cuerpo de agua.
- Caracterizar un cuerpo de agua.
- Seguimiento de la calidad de las playas.
- Conocer los datos recopilados del campo (formar una línea base) y su impacto generado.
- Evaluar la biota de un cuerpo de agua.
- Vigilancia ambiental.
- Cumplir con la legislación ambiental.
- Evaluar y proponer la estrategia y políticas de protección y conservación de recurso hídrico.
- Implementación de programas de monitoreo del estado tanto realizando consideraciones de cantidad y calidad del recurso hídrico.
- Mejora la planeación, desarrollo, protección y manejo de las aguas, anticipando o controlando la contaminación y los problemas de sobreexplotación o degradación de las mismas.
- Prevenir los impactos ambientales producidos por diversas acciones antropogénicas.
- Relacionar la calidad de las fuentes de agua y el cambio climático.
- De acuerdo a los objetivos del monitoreo, puede variar la profundidad, tipo de evaluación y criterios.



El programa de monitoreo ambiental de aguas que elaboran las organizaciones del sector privado y estatal, debe estar supervisado y/o dirigido por el personal calificado de acuerdo al cargo o papel a desempeñar a fin de garantizar óptimos resultados en todo su proceso.

#### 5.1.2. Componentes específicos de un plan de monitoreo

Un plan de monitoreo describe en más detalle el qué, donde, cuándo y cómo del monitoreo. Ayuda a asegurar que el programa de monitoreo se realice las pruebas correctas en el lugar correcto usando los procedimientos correctos y genere datos que cumplan los objetivos del programa de monitoreo.

El plan de monitoreo incluye descripciones detalladas de cómo se recogerán y analizarán los datos.

Generalmente, se presentan los procedimientos detallados para todas las muestras de campo y de laboratorio y los métodos analíticos en una serie de documentos de guía llamados Procedimientos Estándar de Operación (PEO). Los PEO contienen direcciones paso a paso, incluyendo método para el mantenimiento y la calibración de los instrumentos. (Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO), 2008)

#### 5.1.3. Fundamentos técnicos y Métodos de muestreo

A continuación se detalla información técnica, recursos y métodos técnicos disponibles para el monitoreo de agua. El objetivo no es proporcionar un manual exhaustivo, sino resaltar los temas técnicos que son especialmente relevantes.

**a. Fundamentos técnicos.**

**a.1 *Propiedades generales del agua*** (Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO), 2008)

Antes de que presente específicos métodos de muestreo es necesario entender algunas propiedades básicas del agua y de las cuencas. Las propiedades incluyen: Las propiedades físicas y químicas del agua, el ciclo hidrológico, la distribución del agua sobre la tierra, el agua superficial (lagos y arroyos) y el agua subterránea, la química del agua, la definición de cuenca y la cuenca como una escala para el monitoreo.

- *Distribución del agua sobre la tierra:*

El 97% de agua sobre la tierra están distribuidos en los océanos y es demasiado salada para que la usen animales y plantas. El 3% restante es baja en contenido de sales y es llamada agua fresca y se encuentra distribuida de la siguiente manera: 68% en glaciales y en laminas de hielo, 30% está en el agua subterránea y 0.3% está en el agua superficial.

En general, del 100% de agua sobre la tierra solo el 0.3% puede ser usado por los humanos. El agua superficial (arroyos y lagos) y el agua subterránea son los recursos de suministro de agua más importante para los humanos y, por lo tanto típicamente son el objetivo de los programas de monitoreo.

Globalmente, el 70% de agua fresca es usada en la irrigación para cultivar sembríos. A pesar de que se proyecta que los usos domésticos e industrial aumenten, se espera que el futuro la proporción del uso total de agua atribuida a la irrigación se mantenga relativamente constante.

- *Características de los arroyos y lagos:*

La mayor parte de los recursos de agua superficial está en arroyos, lagos y reservorios. Aunque los arroyos constituyen solo el 2% del total de agua fresca líquida sobre la superficie de la tierra, en algunos lugares ellos son el recurso de agua más importante porque están más ampliamente

distribuidos que el agua en la nieve, el hielo y los lagos. El agua de los arroyos también es más accesible para usar que el agua subterránea, y puede ser utilizada usando tecnología mínima.

Los **arroyos** se originan en las montañas o en áreas topográficamente más altas. La nieve derretida, los lagos, los manantiales, el agua subterránea, y la corriente de la precipitación proporcionan el caudal. El arroyo se agranda a medida que se mueve cerro abajo y gana volumen de las corrientes de la precipitación de áreas más grandes de tierra y de otros arroyos que entran.

Los **lagos y los reservorios** son cuerpos fluviales de agua, usualmente de tamaño bastante limitado. Los lagos están ubicados en una depresión natural de tierra, mientras que los reservorios usualmente se forman colocando una represa sobre un río de caudal libre y reteniendo el agua. El agua de lago puede ser descrita como quieta o que no se mueve, y puede tener un arroyo de desagüe o ser terminal (el agua se pierde del lago por la evaporación y la filtración al agua subterránea). Debido a que los lagos son quietos, la hidrología, la ecología y la química son bastante diferentes a las de los arroyos. La distribución de lagos sobre la superficie de la Tierra no es uniforme, y la mayoría de los lagos está en el Hemisferio Norte. Por ejemplo, el 60 % de todos los lagos está en Canadá, y el 20 % del agua fresca superficial del mundo está contenida en el Lago Baikal en Rusia

- *Química del agua y la calidad de agua.*

La **química del agua** puede estar descrita por cuatro propiedades básicas: El pH, el agua de lluvia normal es ligeramente ácida pH 5.5 – 6 y muchos arroyos se encuentran en contacto con minerales que hacen que el agua sea ligeramente alcalina. La capacidad de amortiguación, En el caso de agua fresca los carbonatos y bicarbonatos suministran la amortiguación. La dureza, Agua blanda generalmente tiene una dureza de menos de 140 mg/L y el agua dura generalmente tiene una dureza por encima de 320

mg/L y; la salinidad, El agua es clasificada como fresca, salobre, salina o salmuera como sigue:

Fresca: salinidad < 500 mg/L

Salobre: salinidad entre 500 y 35,000 mg/L

Salina: salinidad entre 35,000 y 50,000 mg/L

Salmuera: salinidad > 50,000 mg/L

La salinidad promedio del agua de mar es 35,000 mg/L.

Además, el agua contienen nutrientes y restos de elementos que también contribuyen a la química en general. Estos elementos son componentes importantes de la calidad de agua

La **calidad de agua** describe las características químicas, físicas y biológicas del agua, usualmente observando si la calidad puede apoyar cierto uso. Ejemplo: La calidad de agua aceptable para regadío puede no ser aceptable para consumo humano.

**a.2 La calidad de agua y los contaminantes** (Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO), 2008)

- **Procesos naturales que influyen sobre la calidad de agua.**

La composición química y el desgaste químico y físico del lecho de roca y de los suelos afectan la calidad del agua en los arroyos. Los procesos físicos naturales que pueden degradar la calidad del agua incluyen los procesos de erosión como los desprendimientos de tierra, el colapso de las riberas y la erosión del suelo inducido por la escorrentía. Estos procesos introducen el sedimento a las aguas superficiales, decolorando los arroyos y los ríos, y afectando la vida acuática de manera adversa. Las entradas de sedimento pueden aumentar la turbidez del agua (disminuyendo la claridad del agua) y las concentraciones de hierro, aluminio, y otros metales que ocurren en forma natural.

En las áreas donde las rocas están altamente alteradas y naturalmente mineralizadas, tales como en la vecindad de una mina, el desgaste

químico puede producir agua con concentraciones naturalmente altas en metales y naturalmente bajas en pH. La oxidación de los minerales de sulfuro presentes en el lecho de roca puede formar drenaje natural de ácido. El drenaje ácido se forma por una serie de reacciones geoquímicas y microbianas que se inician cuando el agua y el oxígeno entran en contacto con la pirita (un mineral de sulfuro de hierro), ciertos otros sulfuros de metal, y ciertas sales de metal.

Si las rocas que rodean los minerales que producen ácido no tienen suficiente capacidad de amortiguación (esto es, las rocas o minerales no pueden neutralizar el ácido), se puede formar un drenaje ácido rico en metales, afectando potencialmente las aguas superficiales de manera adversa.

Cuando erosionan los suelos mineralizados, pueden elevarse las concentraciones de metales transportadas en sedimentos suspendidos y disueltos.

- **Actividades humanas que influyen sobre la calidad del agua**

Los contaminantes que resultan de actividades humanas pueden incluir fertilizantes, herbicidas, e insecticidas de los campos agrícolas, metales pesados de los asientos mineros, aceite, grasa, y sedimento de las obras de construcción manejados inadecuadamente, sal de las carreteras, y bacterias y nutrientes del ganado. Las fuentes de contaminación pueden ser puntuales o no puntuales.

Las **fuentes puntuales** descargan directamente al arroyo: Una tubería de descarga de una fábrica.

Las **fuentes no puntuales** son un resultado de la lluvia o nieve derretida que se mueven sobre y a través de tierra que contiene contaminantes: Escorrentía de la lluvia de las áreas urbana y agrícola. Drenaje minero.

Las fuentes no puntuales son más difíciles de monitorear y eliminar que las fuentes puntuales. Los usos humanos de la tierra pueden acelerar los ritmos naturales de intemperismo químico y físico, y pueden tener efectos adversos sobre la calidad del agua. Las construcciones y los disturbios que remueven la vegetación que estabiliza los suelos (especialmente la construcción de carreteras y la agricultura) aumentan la carga de erosión y sedimento en los arroyos. Eliminar residuos de manera irresponsable, incluyendo aceites, solventes, y residuos domésticos e industriales, introduce contaminantes químicos y biológicos potencialmente tóxicos en las aguas superficiales. Los desperdicios no tratados humanos y de ganado introducen bacterias y otros microorganismos potencialmente dañinos en los arroyos a través de la escorrentía y la descarga directa.

**a.3 Parámetros básicos para la calidad de agua** (Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO), 2008)

**La temperatura y el oxígeno disuelto** son parámetros importantes para la salud de la vida acuática tal como los peces. La cantidad de oxígeno que puede ser disuelto en el agua disminuye a medida que la temperatura del agua aumenta o la concentración de compuestos orgánicos que consumen oxígeno aumenta. Por lo tanto, las bajas concentraciones de oxígeno disuelto pueden resultar de temperaturas elevadas o altas concentraciones de materia y nutrientes orgánicos, y puede limitar el tipo de peces que pueden vivir en un arroyo o en un lago.

**Sólidos disueltos totales (SDT)** es una medida de la cantidad de sólidos orgánicos e inorgánicos que pasarían a través de un filtro de 2  $\mu\text{m}$  y, así, no de una solución asentada. La **conductividad** eléctrica del agua es directamente proporcional a la cantidad de SDT en el agua. Un medidor específico de conductividad proporciona una manera rápida para estimar los SDT. Valores elevados de SDT pueden indicar lixiviación natural de sales o impactos de las industrias como la agricultura o la minería.

**Sólidos suspendidos totales (SST)** miden la cantidad de sedimento que viaja en el agua. Durante las inundaciones, las concentraciones de SST pueden ser elevadas comparadas con concentraciones durante caudales más bajos. SST más altos pueden también reflejar la erosión de áreas que contienen poca vegetación como resultado de actividades naturales o humanas.

La **acidez del agua** se mide por su pH. Los valores bajos en pH pueden ser encontrados en arroyos que drenan áreas naturalmente mineralizadas y/o minadas con minerales que generan ácidos (como piritita y otros sulfuros de metal).

Los **cationes** principales (compuestos ionizados con carga positiva, tales como sodio, calcio, magnesio, y potasio) y aniones (compuestos ionizados con carga negativa, tales como carbonato, cloruro, sulfato, y fluoruro) son los elementos más abundantes en el agua. Se miden para determinar la composición química principal del agua (por ejemplo, un agua cuya composición principal de sal es calcio y bicarbonato vs. sodio y cloruro) y para verificar el balance catión-anión del análisis de laboratorio. Metales residuales y metaloides constituyen los restantes componentes inorgánicos del agua, e incluyen aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, boro, cadmio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, mercurio, níquel, selenio, plata, talio, y zinc.

**El nitrógeno y los coliformes fecales o bacterias E. coli** son indicadores de contaminación por desperdicios animales y humanos.

El **agua de lluvia** puede lixiviar sales, metales, metaloides, nutrientes, bacterias y otros elementos del suelo y la roca, que pueden ser luego transportados río abajo al agua superficial y al agua subterránea.

- b. **Métodos para estudiar la calidad de agua** (Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO), 2008)

El área local y los problemas de calidad y cantidad del agua que puedan tener que ser abordados son únicos para cada programa de monitoreo. A continuación pondremos énfasis en tópicos que son importantes para el éxito del muestreo.

***b.1 Relevancia de un laboratorio ambiental en un programa de monitoreo de calidad de agua***

Los laboratorios analíticos tienen un rol importante en muchos programas de monitoreo de calidad del agua. Es necesario acudir a un laboratorio de ensayo si se tienen las siguientes consideraciones:

- Los parámetros de preocupación pueden ser cuantificados sólo usando equipos instrumentales avanzados de laboratorio, éste es el caso con la mayoría de metales residuales y contaminantes orgánicos tales como aceite y grasa, pesticidas, y herbicidas.
- El programa requiere datos de suficiente calidad como para sustentar las decisiones normativas.

Los grupos de monitoreo usan criterios específicos rigurosos para elegir un laboratorio analítico, los cuales incluyen:

- Habilidad para realizar análisis dentro del plazo requerido.
- Habilidad para realizar análisis con un alto grado de precisión y exactitud.
- Habilidad para cumplir con los requeridos límites de detección (eso es, el valor mínimo que el laboratorio es capaz de reportar debe ser menor que el estándar o los criterios con que los datos se están comparando).
- Procedimientos de excelente control de calidad.
- Facilidad para transportar muestras desde el campo hasta el laboratorio.
- Habilidad para proporcionar reportes con datos de alta calidad, preferiblemente en forma electrónica para permitir una fácil transferencia a la base de datos del proyecto.
- Reputación, referencias, y acreditación.



- Servicio al cliente, incluyendo a un gerente dedicado para el laboratorio.

### ***b.2 Elección de parámetros***

Se pueden usar programas de monitoreo para evaluar los impactos por un uso de tierra o por fuentes contaminantes tales como bosques, minería o agricultura. o la idoneidad para un uso tal como agua para bebida, agricultura, o vida acuática. Las medidas físicas, químicas, y biológicas pueden ser usadas para evaluar estas dos amplias categorías. Algunos parámetros se pueden medir usando métodos de campo; otros requieren un laboratorio analítico.

Medir las ***características físicas*** requiere la menor cantidad de capacitación, equipo, y tiempo. Las mediciones ayudan a entender la hidrología básica y cómo la cuenca cambia a lo largo del tiempo. Las características incluyen el régimen de flujo o de descarga, la estabilidad de la ribera, la vegetación, y las características del rápido, la poza, el recodo (ver glosario para las definiciones).

Las ***mediciones químicas*** requieren medidores, paquetes de pruebas, y con frecuencia un laboratorio analítico contratado para medir cada analito que se monitorea. Las mediciones químicas requieren un grado más alto de capacitación y capacidad técnica. Ellas proporcionan una visión puntual de lo que sucede en el arroyo en un momento determinado, y da información cuantitativa que puede ser comparada con datos de otras fuentes y situaciones de muestreo.

El ***monitoreo biológico*** requiere equipo simple y algo de capacitación en los métodos apropiados, identificación de campo de los organismos del arroyo, e interpretación de los datos. La comunidad biológica en un arroyo refleja una integración de la calidad del agua y las condiciones de hábitat a lo largo del tiempo. Debido a esto, los tipos de especies de insectos en un arroyo son un indicador de la calidad del agua.

#### 5.1.4. Alcance del laboratorio de ensayo en el monitoreo

Generalmente el alcance del laboratorio de ensayo en el plan de monitoreo elaborado por las entidades para el propósito que estimen conveniente, abarca la etapa del muestreo de agua y el análisis y en algunas oportunidades sólo en el análisis de las muestras, dado que dichas organizaciones cuentan con personal capacitado para el muestreo de agua.

Sin embargo, es importante que el personal de muestreo se mantenga capacitado en temas de elaboración de Plan de monitoreo y criterios de análisis a fin de otorgar un soporte técnico al cliente, cuando lo solicite.

## 5.2. MUESTREO DE AGUA

En este ítem veremos el procedimiento a seguir para la recolección de muestras de agua de acuerdo a los objetivos del muestreo y los requisitos de la ISO 17025 correspondiente al personal de muestreo.

### 5.2.1. Requisitos del personal de muestreo

El ítem 5.2. de la norma ISO 17025 indica que la dirección de la organización debe autorizar personal específico para realizar tipos de muestreo. Para el cumplimiento de dicho requisito es necesario asegurar la competencia técnica del personal de muestreo a fin de asegurar la calidad de los resultados. Además el registro de la competencia técnica debe estar fácilmente disponible e incluir la fecha de confirmación de su competencia.

Entre los requisitos que debe cumplir el personal de muestreo se tienen los siguientes:

- Experiencia en actividades de muestreo
- Competente para realizar ensayos de campo.
- Competente para operar ciertos equipos de campo.
- Conocimiento de técnicas de muestreo.

- Conocimiento de técnicas de preservación.
- Persona responsable con un buen manejo de la logística

**Requisitos legales del personal de muestreo:** La persona que realiza la toma de muestras con efectos legales deberá estar facultada por la autoridad competente, resultando de utilidad la expedición por la misma un permiso de toma de muestras.

**Requisitos de formación del personal de muestreo:** Capacitado para realizar muestreo, educación técnica o universitaria con tres a seis meses como mínimo de experiencia de trabajo.

La realización de cursos, eminentemente prácticos, en los que el personal de muestreo pueda adquirir una formación específica en los distintos aspectos de interés en la toma de muestra resulta muy conveniente para el perfeccionamiento del proceso de muestreo.

Actualmente la demanda de personal de muestreo requiere de educación universitaria, ingenieros ambientales, ingenieros químicos, ingenieros pesqueros y químicos con colegiatura.

#### 5.2.2. Coordinación del muestreo

La toma de muestras y su posterior análisis es una labor costosa. Por ello, antes de comenzar la recolección sistemática de muestras, debe plantearse qué es lo que se pretende obtener del muestreo y diseñarlo de acuerdo con los objetivos marcados.

En general, el estudio de la calidad ambiental requiere la coordinación del trabajo de profesionales de muy diversas disciplinas.

Los principales agentes de coordinación:

- Jefe del proyecto.
- Autoridad competente
- Personal de muestreo

- Solicitante del análisis.
- El laboratorio encargado del análisis de las muestras.

Para alcanzar el objetivo de muestreo o monitoreo con éxito, es recomendable designar una persona responsable que actúe como coordinador del proceso, a quien se dirigirán el resto de los miembros del equipo en caso de necesidad, y deberá ser localizable de manera permanente. Es importante que el coordinador cuente con un suplente.

### 5.2.3. Tipos de Muestreo

#### 5.2.3.1. Muestreo Simple

El muestreo simple consiste en la toma de muestras de un punto de muestreo concreto en un momento determinado y se toman para su análisis individual. Este tipo de muestreo es adecuado para matrices de composición estable en el tiempo o para realizar el muestreo en distintos puntos o a distintos tiempos, obteniendo información sobre la naturaleza y amplitud de variaciones.

La frecuencia de muestreo deberá ser suficiente para mostrar la variación temporal que pueda producirse.

#### 5.2.3.2. Muestreo compuesto

El muestreo compuesto consiste en la mezcla y homogenización realizada con lentitud de muestras puntuales tomadas en un mismo punto a lo largo de un periodo de tiempo. Este tipo de muestreo es apropiada para evaluar la calidad medida de matrices cuya composición presenta variabilidad temporal, reduciendo el numero de muestras a analizar, pero también la información obtenida.

La composición de cada muestra a la mezcla debe, por lo general, ser proporcional al caudal, aunque existe otras modalidades tales como:

- Fijando el intervalo de tiempo y manteniendo constante el volumen de muestra.

- Fijando el intervalo de tiempo y obteniendo un volumen de muestra proporcional al caudal
- Fijando el volumen de muestra y variando el tiempo de obtención proporcionalmente al caudal.

El muestreo compuesto posee las siguientes precisiones:

- Define la calidad promedio del constituyente en un determinado lapso de tiempo.
- No indica las concentraciones máximas o mínimas del parámetro investigado.
- El intervalo de muestreo suele ser de 24 horas.
- El intervalo entre la toma de muestras simples fluctúan entre 15 minutos a dos horas o más.
- No es permitido hacer muestreo compuesto para todo los parámetros

#### 5.2.3.3. Muestreo Integrado

El muestreo integrado es aplicable cuando la masa de agua presenta diferente composición tanto en ancho y profundidad. Las muestras son tomadas simultáneamente en distintos puntos y profundidades de muestreo. Este tipo de muestreo es aplicable a lagos y ríos de gran caudal y son apropiadas para evaluar la calidad media de matrices en las que existe heterogeneidad en el espacio.

Para determinados análisis, como son los compuestos orgánicos volátiles, aceites y grasas e hidrocarburos totales, el proceso de mezcla y la manipulación de la misma pueden alterar el resultado de análisis. Por lo que resulta un proceso complicado y especializado.

### 5.3. PLAN DE MUESTREO

El plan de muestreo consiste en seguir de manera ordenada las siguientes etapas:

Contrato, Pre-Muestreo, Muestreo y Post Muestreo.

### 5.3.1. Contrato

Las organizaciones, que en base a su Plan de monitoreo, que requieran el servicio de muestreo o monitoreo a un laboratorio ambiental que además de análisis brinde el servicio de muestreo, deberán incluir en la coordinación del contrato con los responsables del muestreo los siguientes ítems:

Cantidad de muestra a ser evaluada.

Tipo de muestreo (puntual o compuesta)

Tipo de muestra (Agua superficial, Potable, Residual, etc.)

Metodología a ser utilizada en el análisis.

Lugar donde se llevará a cabo el muestreo.

Medios de transporte necesario para llegar al punto de muestreo.

Gastos de viáticos, movilidad.

Duración del muestreo

Personal de contacto en el punto de muestreo.

### 5.3.2. Pre – muestreo

El pre- muestreo consiste en la ejecución de las siguientes actividades:

- Preparación del material de muestreo: materiales, coolers y preservantes.
- Preparación de equipos de campo: Limpieza, calibrado, operatividad,
- Preparación de documentos: Cadenas de custodia, formatos y procedimientos
- Preparación de material para embalaje de material de muestreo y equipos.

#### **a) *Material de muestreo y Preservantes***

**Material de muestreo:** Entre los materiales usados en el muestro de deberá considerar los siguientes: Envases para las muestras, envases para el blanco, envases adicionales, etiquetas, marcadores, hielo, balde, jarra, sogá, entre otros.

Los **envases** utilizados para el muestreo deben ser de calidad comprobada.

Además, dependerá del parámetro a ser analizado.

Por ejemplo, los envases de plástico no son usados para análisis de compuestos orgánicos; los envases de vidrio no se usan para muestras de metales a nivel de

trazas; el envase de muestreo para microbiología puede ser un envase de vidrio neutro o de plástico, esterilizables, con tapa protectora y cierre hermético y de un volumen mínimo de 250 mL.

Los recipientes pueden ser de diferentes capacidades desde 75 mL para muestras simples hasta 5 litros.

**Preservantes:** En algunos casos se requiere la adición de productos químicos para preservar la muestra. Este proceso es de particular importancia en el análisis de traza cuando se pueden presentar problemas de absorción y adsorción del analito en el envase de las muestras. Difícilmente se puede conseguir la preservación completa de la muestra, las técnicas de preservación solo pueden retardar los cambios químicos y biológicos que inevitablemente continúan después de la toma de muestras. El tiempo de preservación depende del carácter de la muestra y el análisis a realizar y las condiciones de almacenamiento, mientras mas corto es el intervalo de tiempo entre el muestreo y el análisis., más confiables serán los resultados.

**Tabla 4: Preservación y tiempo de almacenamiento para ciertos para diversos parámetros en muestras de agua.**

PARAMETRO	CANTIDAD MINIMA DE MUESTRA	TIPO DE FRASCO	PRESERVACION	TIEMPO MAX. DE ALMACENAJE
Acidez	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas
Alcalinidad	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas
Arsénico	100	P, V	HNO <sub>3</sub> a pH<2	6 meses
Carbón Orgánico	25	P, V	Enfriamiento, 4°C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH<2	24 horas
Cloro	100	P, V	Determinac. in situ	No almacenar
Cloruros	50	P, V	No requiere	7 días
Conductividad	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas <sup>1</sup>
Cianuro	500	P, V	Enfriamiento, 4°C NaOH a pH 12	24 horas
DQO	50	P, V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH<2	7 días
Dureza	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas
Flúor	300	P, V	Enfriamiento, 4°C	7 días
Fósforo Total	50	P, V	Enfriamiento, 4°C	7 días <sup>2</sup>
Mercurio Total	100	P, V	HNO <sub>3</sub> a pH<2	38 días (vidrio)
Mercurio Soluble	100	P, V	Filtración HNO <sub>3</sub> a pH<2	38 días (vidrio) 13 días (plástico)
Metales Totales	100	P, V	HNO <sub>3</sub> a pH<2	6 meses
Metales solubles	100	P, V	Filtración in situ HNO <sub>3</sub> a pH<2	6 meses
Nitratos	100	P, V	Enfriamiento, 4°C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH<2	24 horas <sup>2</sup>
Nitritos	50	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas <sup>2</sup>
PH	25	P, V	Determinac. in situ	6 horas <sup>3</sup>
SST, ST, SDT	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	7 días
Sulfatos	50	P, V	Enfriamiento, 4°C	7 días
Turbiedad	100	P, V	Enfriamiento, 4°C	24 horas

V (Plástico o vidrio)

Si la muestra se preserva mediante enfriamiento su Temp. deberá elevarse a 25°C para efectuar la medición o corregir por temperatura y reportar a 25°C.

Se puede utilizar cloruro de mercurio 40 mg/l como preservante alternativo, especialmente cuando se requiere de un período de almacenamiento mayor.

Si la muestra no pudiera ser conducida a un laboratorio en menos del tiempo indicado, el resultado deberá indicar el tiempo de almacenamiento.

#### **b) Preparación de equipos de campo**

Las características comunes de un equipo de muestreo son la robustez, comodidad en el manejo, facilidad en su transporte, capacidad adecuada de



muestra, entre otros. Los equipos deben ser revisados, verificados y calibrados según sea el caso, antes de la salida a campo a fin de verificar su operatividad. Además, a fin de garantizar las condiciones de funcionamiento y calibración es recomendable tener un programa de mantenimiento preventivo. Entre los equipos más utilizados en el muestreo de agua se tienen los siguientes: Termómetro, Cronometro, Oxímetro, Conductímetro, Turbidímetro, Medidor de profundidad, Medidor de distancia, Correntómetro, GPS, Linternas, Equipos de Seguridad, Cooler, pH-metro, Piceta, Probeta, Cono Inhoff, Soporte Universal, Balde, Guantes, Calculadora, botellas con apertura y cierre automático, muestreador, muestreadores automáticos, entre otros.

***c) Preparación de documentos: Cadena de custodia, cuaderno de campo, formatos y procedimientos.***

El sistema de gestión para el muestreo deberá contemplar los documentos necesarios para la trazabilidad del muestreo. El anexo 1, muestra un ejemplo de cadena de custodia.

Información general de un cuaderno de campo:

- Descripción exacta del sitio o la estación de muestreo.
- Fecha y hora del muestreo
- Calibraciones diarias de los equipos de campo e identificación del responsable. Anotar observaciones relevantes acerca del funcionamiento del equipo.
- Nombre del responsable del muestreo y análisis
- Código del equipo utilizado para realizar el análisis en campo.
- Código de los buffer o soluciones de calibración y de verificación de calibración.
- Método de análisis
- Condiciones ambientales del momento del muestreo (observación de clima, de mareas, etc.)

- Resultados del análisis y mediciones de campo.
- Preservación y comprobación de preservación ( en ciertos casos ).
- Otros equipos o procedimientos especiales usados.
- Tipo, número y identificación de muestras para Control de Calidad (si hubiera).
- Observaciones sobre la muestra tales como: color, olor, sólidos, presencia de aceites, etc.

Además, el personal de muestreo deberá adjuntar el procedimiento estándar de operación (PEO) de muestreo implementado para cumplir el objetivo del muestreo.

### 5.3.3. Muestreo

El muestreo consiste en la ejecución de las diferentes actividades: Identificación del Punto de Muestreo, Seguridad en el muestreo, Rotulado de la Muestra, Toma de Muestra, Control de Calidad, Análisis In-Situ, Preservación de la Muestra, Registros y Embalaje y Transporte de la Muestra.

- a. **Rotulado de muestras:** El rotulado debe ser claro y consistente de la muestra es esencial para la validez de los datos, especialmente cuando la muestra tiene que ser dividida en sub muestras. Se puede utilizar etiquetas adhesivas, resistentes a la degradación por el agua, fricciones, etc. Solo deberá rotularse la botella, nunca la tapa.

El rotulado incluye lo siguiente:

- Cliente
- Lugar
- Identificación de la muestra.
- Fecha, Hora.
- Personal de muestreo: (colocar nombre del técnico que realiza el muestreo).

- Indicar si la muestra es Filtrada o sin filtrar.
- Análisis: (análisis a efectuarse en el laboratorio).

b. **Toma de muestras:** La cantidad de muestras depende del tipo y cantidad de parámetros a analizarse en el laboratorio debiendo ser representativa del lugar de muestreo y permita hacer un análisis confiable. Por lo general, el laboratorio especifica la cantidad de muestra a tomar según los métodos de análisis a ejecutar.

**b.1 Consideraciones generales para agua potable en tanque o pozo:**

- Si se desconoce el volumen del tanque intermedio purgar 15-20 minutos al flujo máximo.
- Rotular y destapar la botella. No tocar el cuello de la botella con las manos.
- Tomar la muestra de acuerdo a los parámetros solicitados siguiendo los procedimientos indicados para cada caso.
- Llenar la botella en un ángulo, tal que el agua corra por la superficie interior.
- No sacudir la botella.
- Adicionar el preservante apropiado y luego tapar la botella.

**b.2 Consideraciones generales para agua potable con grifo instalado:**

- Rotular y destapar la botella. No tocar el cuello de la botella con las manos.
- Antes de recolectar la muestra dejar correr el agua 2-5 minutos.
- Disminuir el flujo a aproximadamente  $\frac{1}{2}$  L por minuto para tomar la muestra.
- Tomar la muestra de acuerdo a los parámetros solicitados siguiendo los procedimientos indicados para cada caso.
- Determinar el contenido de cloro residual

- Declorinar, si se demuestra presencia de cloro residual mediante la adición de tiosulfato de sodio al 1% (6 gotas de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  al 1% por cada 120 mL es suficiente para eliminar hasta un máximo de 5mg/L de cloro) cuando en la muestra se va analizar coliformes, DBO, nitritos, etc.
- Adicionar el preservante apropiado y luego tapar la botella.
- Registrar los datos en el cuaderno de campo.

**b.3 Consideraciones generales para agua superficial:**

- En aquellos puntos de muestreo donde no hay influencia directa de un punto de emisión, coleccionar la muestra en el cauce principal del río.
- En las proximidades de un punto de emisión, seleccionar el punto de muestreo donde exista la máxima mezcla de agua luego de la descarga (aproximadamente 500m. río abajo luego de la descarga).
- Muestras tomadas desde una embarcación se coleccionan de la proa, alejado de la influencia del motor.
- Siempre tener cuidado con no mover los sedimentos cuando se muestrea en lagos, quebradas o pantanos.
- Sedimentos suspendidos accidentalmente se dejan sedimentar nuevamente antes de tomar la muestra.
- Cuando se va a tomar muestras de aguas y sedimentos, se debe tomar primero las muestras de agua.
- Puentes, muelles y otras estructuras pueden causar que el punto no sea representativo del curso de agua. En lo posible se debe tomar muestras en lugar alejado de este tipo de estructuras.
- El muestreo en un río debe proseguirse río arriba hacia río abajo.
- Siempre tomar la muestra en el mismo lugar.
- Asegurarse que la muestra pueda coleccionarse de manera segura, sin representar un riesgo para el personal de muestreo.
- Tomar muestras para efectuar el grupo de control de calidad.

- Si se va a tomar varias muestras, estas deben hacerse al mismo tiempo.
- Realizar los análisis de campo respectivos.
- Registrar toda la información pertinente en un cuaderno de campo.

***Toma de muestra de agua superficial con botella:***

- Sumergir la botella con la boca dirigida en el sentido de la corriente hasta la profundidad indicada aproximadamente 30 cm.
- Invertir la botella en el sentido contrario a la corriente para que se llene la muestra y sacar rápidamente hacia la superficie.
- Realizar los análisis de campo respectivos.
- Eliminar unos mL. de muestra para permitir la adición del preservante (si es necesario). Y proceder a la adición del preservante.
- Registrar toda la información pertinente en un cuaderno de campo.

***b.4 Consideraciones generales para agua residual (en cuerpo receptor)***

Antes de realizar el muestreo es necesario tener la información General de la industria tales como:

- Procesos y materias primas utilizadas
- Caudales promedios de agua y su utilización
- Diagrama general donde se precise el número de descargas, ubicación y la fuente receptora.
- Turnos de trabajo
- Verificar si la descarga es constante o intermitente
- Definir el tipo de muestreo (puntual o compuesta)
- Definir el intervalo de muestreo

**Consideraciones generales:**

Al momento de tomar las muestras seleccione el lugar de muestreo, este debe ser un lugar donde exista buena mezcla.

En caso de tomar muestras en un canal, ésta debe ser al centro, a una profundidad de 40% - 60%, donde exista máxima turbulencia y la posibilidad de que los sólidos sedimentables sean mínimos.

De tomarse muestras compuestas manualmente, se debe agitar vigorosamente las alícuotas antes de preparar las muestras compuestas.

**Muestreo compuesto:** Recomendadas para el efluente de aguas residuales.

Si las lagunas tienen largos tiempos de retención, se necesitan muestras compuestas de acuerdo al tipo de diseño.

Para calcular el volumen de la alícuota que se toma de cada muestra individual en el momento de componerla, aplicar la siguiente ecuación:

$$V_i = (q_i \cdot V_t) / (Q \cdot n) \quad (1)$$

*Donde:*

$V_i$  = volumen de la alícuota

$q_i$  = caudal inicial en el instante  $t$  (L/s)

$V_t$  = Volumen total de muestra (3500 mL)

$Q$  = caudal promedio total (L/s)

$n$  = número de alícuotas

No se deben tomar muestras compuestas para la determinación de parámetros sujetos a cambios significativos e inevitables durante su almacenamiento; dichas determinaciones se deben realizar en muestras puntuales lo más pronto posible después de ser recolectado y preferiblemente en el lugar de muestreo.

**Afluentes:** Es preferible tomar la muestra donde hay turbulencia a fin de que exista una buena mezcla.

**Efluentes:** Se debe tomar la muestra en el lugar más representativo antes del lugar de descarga.

**c. Análisis de campo:**

El monitoreo de calidad del agua puede incluir las medidas de parámetros en el campo y el recojo de muestras de agua a ser analizadas en un laboratorio. Algunos parámetros deben ser medidos en el campo porque sus valores cambiarán entre el tiempo de recojo y el transporte al laboratorio (incluyendo temperatura, pH, y oxígeno disuelto). Además, las medidas de campo proporcionan una medición inmediata de los indicadores básicos de la calidad del agua, típicamente a un costo menor que el de un laboratorio comercial.

**c.1 Determinación de pH:**

**Pre – Muestreo (antes de salir a campo): Calibración de potenciómetro.**

- Calibración con Buffer de pH = 4, 7 y 10
- Verificación de Calibración con un Buffer de pH = 4, 7 ó 10
- Registrar los resultados en el cuaderno de calibración de equipos de campo

**Muestreo (antes de la medición): Calibración y registro en cuaderno de campo**

- Calibración antes del primer uso del día con Buffer de pH = 4, 7 y 10.
- Verificación de Calibración con un Buffer de pH = 4, 7 ó 10.
- Verificar a intervalos de 4 horas
- Variación máxima 2% del valor real
- Registrar los resultados en el cuaderno de campo.

**Muestreo (durante la medición): Control de Calidad**

El grupo de control de calidad consta de lo siguiente:

- Efectuar la calibración y/o verificación del potenciómetro entre 20 - 25 muestras como máximo.
- Medición de duplicado cada 5 muestras.

***Medición del pH:***

- Toma de la muestra.
- Lavar e introducir el electrodo en la muestra.
- Dejar que se estabilice.
- Leer y registrar la medida hasta con dos decimales en el cuaderno de campo
- Evitar sumergir el electrodo en el cuerpo receptor, en aguas calientes.

***Aseguramiento de calidad en el funcionamiento del potenciómetro***

En caso el muestreo dura más de 4 horas:

- Verificar la calibración en ese intervalo.
- Si en verificación se obtiene valores > 2%, recalibrar
- Registrar en el cuaderno de campo toda verificación y calibración efectuada y cualquier anomalía del potenciómetro.

***c.2 Determinación de conductividad:***

***Pre – Muestreo (antes de salir a campo): Calibración de conductímetro.***

- Calibración con una solución de conductividad de disposición comercial o preparada (generalmente 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).
- Verificar la calibración con una solución de conductividad que está dentro el rango de calibración.
- Variación máxima 2% del valor real
- Resultados registrar en el cuaderno de calibración de equipos de campo.

***Muestreo (antes de la medición): Calibración y registro en cuaderno de campo***



- Calibración antes del primer uso del día con una solución de conductividad de disposición comercial o preparada.
- La solución de calibración debe cubrir el rango de conductividad de la muestra.
- Verificar la Calibración con una solución de conductividad que está dentro del rango de la calibración efectuada.
- Variación máxima 2% del valor real
- Resultados registrar en el cuaderno de campo.

Antes de realizar el muestreo es necesario tener la información General de la industria tales como:

- Procesos y materias primas utilizadas
- Caudales promedios de agua y su utilización
- Diagrama general donde se precise el número de descargas, ubicación y la fuente receptora.
- Turnos de trabajo

***Muestreo (durante de la medición): Control de Calidad***

El grupo de control de calidad consta de lo siguiente:

- Efectuar la calibración y/o verificación del potenciómetro entre 20 - 25 muestras como máximo.
- Medición de duplicado cada 5 muestras.

***Medición de la conductividad:***

- Toma de la muestra.
- Lavar e introducir el electrodo en la muestra.
- Dejar que se estabilice.
- Leer y registrar la medida hasta con todos decimales en el cuaderno de campo
- Es posible sumergir el electrodo en el cuerpo receptor.

- Evitar sumergir el electrodo en la muestra recolectada.

### ***Aseguramiento de calidad en el funcionamiento del conductímetro***

En caso el muestreo dura más de 4 horas:

- Verificar la calibración en ese intervalo.
- Si en verificación se obtiene valores > 2%, recalibrar
- Registrar en el cuaderno de campo toda verificación y calibración efectuada y cualquier anomalía del conductímetro.

### ***c.3 Determinación de oxígeno disuelto:***

#### ***Pre – Muestreo (antes de salir a campo): Calibración de oxímetro.***

- Calibración según instrucciones del fabricante (% de saturación de oxígeno).
- Verificación de Calibración mediante el método Winkler.
- Registrar los resultados en el cuaderno de calibración de equipos de campo.

#### ***Muestreo (antes de la medición): Calibración y registro en cuaderno de campo***

- Calibración antes del primer uso del día según fabricante.
- Verificación de Calibración por el método Winkler (uno por zona de muestreo o proyecto).
- En la zona costera no requiera hacer la verificación.
- Registrar los resultados en el cuaderno de campo con dos decimales. Incluir el código del titulante usado en la verificación de la calibración por el método winkler.

#### ***Muestreo (durante de la medición): Control de Calidad***

El grupo de control de calidad consta de lo siguiente:

- Efectuar la calibración y/o verificación del potenciómetro entre 20 - 25 muestras como máximo.
- Medición de duplicado cada 5 muestras.

***Medición del Oxígeno disuelto:***

- Toma de la muestra.
- Lavar e introducir el electrodo en la muestra.
- Dejar que se estabilice.
- Leer y registrar la medida hasta con todos decimales en el cuaderno de campo
- Evitar sumergir el electrodo en el cuerpo receptor.
- Evitar sumergir el electrodo en la muestra recolectada.

***Aseguramiento de calidad en el funcionamiento del oxímetro***

En caso el muestreo dura más de 4 horas:

- Verificar la calibración en ese intervalo.
- Si en verificación se obtiene valores > 2%, recalibrar
- Registrar en el cuaderno de campo toda verificación y calibración efectuada y cualquier anomalía del oxímetro.

***c.4 Determinación de Sólidos Sedimentables:***

***Muestreo (durante de la medición): Control de Calidad***

El grupo de control de calidad consta de lo siguiente:

- Análisis por duplicado cada 5 muestras.

***Medición de Sólidos Sedimentables:***

- Lavar el cono Imhoff con abundante agua de caño y finalmente con agua destilada.
- Dejar que se escurra el agua destilada del cono Imhoff.
- Sujetar el cono Imhoff con un soporte.

- Homogenizar la muestra y agregar dentro del cono Imhoff un litro de muestra, dejar sedimentar durante 45 minutos, removiendo suavemente las paredes con una varilla o mediante rotación, dejar sedimentar 15 minutos más.
- Leer la cantidad de sólidos sedimentables luego de una hora a partir de la escala establecida en el cono Imhoff en mL/L/Hr.
- Anotar en el cuaderno de campo el resultado obtenido.
- Hacer la corrección del resultado de acuerdo al certificado de calibración del cono Imhoff.
- Anotar el verdadero valor al costado del valor leído durante el muestreo.
- El verdadero valor se obtiene por interpolación.

#### **c.5            *Determinación de temperatura:***

##### ***Medición de Temperatura:***

- Usar termómetro calibrado para la medición de la temperatura de la muestra y temperatura ambiental.
- Medir la temperatura inmediatamente en el lugar de muestreo mediante lectura directa del termómetro.
- Registrar en el cuaderno de campo el valor leído con un decimal como máximo. Hacer la corrección del valor obtenido de acuerdo al certificado de calibración del termómetro y anotar la temperatura verdadera al costado del valor leído durante el muestreo (en el informe de ensayo la temperatura se reporta sin decimales si se encuentra sobre los 40 °C).
- En ríos y aguas de cuerpo receptor la medición debe hacerse directamente al cuerpo receptor o con una parte de la muestra ya coleccionada. Se debe evitar sumergir el termómetro en la botella para evitar contaminación de la muestra.
- Enjuagar el termómetro con agua destilada inmediatamente después de la medición.

**c.6 Determinación de turbidez:****Pre – Muestreo (antes de salir a campo): Calibración del turbidímetro.**

- Calibración semestral.

**Muestreo (antes de la medición): Calibración y registro en cuaderno de campo**

- En cada uso verificar con Gelex Secundario.
- Anotar el valor obtenido para cada rango de turbidez.
- Los resultados de las calibraciones y verificaciones registrar en el cuaderno de campo.

**Muestreo (durante de la medición): Control de Calidad**

El grupo de control de calidad consta de lo siguiente:

- Efectuar la calibración y/o verificación del potenciómetro entre 20 - 25 muestras como máximo.
- Medición de duplicado cada 5 muestras.

**Medición del Turbidez:**

- Setear a cero en vacío
- Verificar la calibración.
- Variación de turbidez del Gelex Secundario < 2%.
- Llenar la muestra en la celada y leer.
- Anotar el resultado obtenido en el cuaderno de campo
- Lavar la cubeta con agua destilada

#### 5.3.4. Post – Muestreo

##### ***Embalaje de las muestras y el transporte de las muestras***

Es de relevancia tener un procedimiento de cómo debe ser embalado y transportado la muestra del lugar de muestreo hacia el laboratorio para su análisis a fin de garantizar que los resultados sean comprometidas por un deficiente embalaje o transporte de las muestras.

Consideraciones generales para el embalaje y transporte:

- ✓ Generalmente las muestras son transportados en coolers, dado que mayoría de parámetros deben mantenerse frías. Debido a que los medios de transporte son de diferente índole tales como vehículos terrestres, aéreos, etc., los coolers son sometidos golpes, volcaduras y deterioros. Por ellos es importante que los envases, especialmente las de vidrio se inmovilicen para evitar roturas y se separen unas de otras con divisiones de esponja, cartón, plástico o cualquier otro material amortiguante. Finalmente, llenar espacios libres con material para no permitir movimiento de los envases.
- ✓ Así mismo, es importante utilizar suficiente hielo o refrigerante (ice pack) entre los envases a fin de mantener las muestras a bajas temperaturas durante todo el transporte.
- ✓ Cuando el personal de muestreo envía las muestras al laboratorio, este debe asegurarse de que las muestras vayan acompañados de su respectiva cadena de custodia y otros documentos en una bolsa de plástico impermeable sellada en el mismo cooler.
- ✓ Si la muestra se envía por compañías de transporte, cerrar el cooler con cinta adhesiva de tal manera que no se pueda abrir accidentalmente.
- ✓ La persona responsable de la recepción de las muestras comprueba que el número total de los envases y muestras coincide con lo indicado en la

cadena de custodia. A partir de ese momento la responsabilidad de las muestras es del laboratorio de análisis.

### ***Manipulación de equipos post - muestreo***

Al término del muestreo los equipos utilizados en la toma de muestra y en los análisis en campo deben ser revisados por el personal de muestreo.

- Limpieza de los equipos de campo.
- Verificación del funcionamiento.
- Verificación y calibración.
- Guardar seco y limpio.

A continuación se muestra las actividades post muestreo para el tratamiento de los equipos de campo:

- **Potenciómetro:**
  - ✓ Calibrar y verificar la calibración.
  - ✓ Sacar las baterías y dejar secar.
  - ✓ Almacenar el electrodo en solución buffer de pH = 7 que contiene KCl 3M.
  - ✓ Anotar en el cuaderno de calibración de equipos los códigos de los buffers, código del equipo, fecha de calibración y verificación de la calibración, responsable y los resultados de la calibración y verificación.
- **Conductímetro:**
  - ✓ Calibrar y verificar la calibración.
  - ✓ Sacar las baterías y dejar secar.
  - ✓ Anotar en el cuaderno de calibración de equipos los códigos de la solución de conductividad utilizados en la calibración, código del equipo, fecha de calibración y verificación, nombre del responsable y resultados de la calibración.
- **Oxímetro**
  - ✓ Calibrar y verificar la calibración.
  - ✓ Sacar las baterías y dejar secar.

- ✓ Almacenar el electrodo en medio húmedo.
- ✓ Anotar en el cuaderno de calibración de equipos el códigos de la solución titulante, código del equipo, fecha de calibración y verificación, nombre del responsable y los resultados de la calibración y verificación.

#### **5.4. Aseguramiento y control de calidad (AC/CC) en el muestreo**

Los objetivos del aseguramiento de la calidad en el muestreo son los siguientes:

- Mantener en todas las etapas el control de la variabilidad del proceso de muestreo.
- Detectar errores y reducirlos al mínimo.
- Verificar que los procedimientos son los correctos.
- Controlar la precisión y exactitud del los métodos empleados.
- Mantener el sistema de calidad en el muestreo con mejora continua.

El aseguramiento de la calidad incluye un plan de muestreo definido, escrito, aprobado y que garantiza que las responsabilidades, frecuencia de auditorias, reportes de resultados, corrección y aseguramiento se encuentren identificadas desde el inicio de cada actividad.

A medida que se ha mostrado cómo llevar a cabo las mediciones en campo se incluyó el control de calidad y la trazabilidad en el muestreo por medio de los siguientes ítems:

- Calibración de equipos de campo antes y durante el muestreo.
- Verificación de la calibración antes y durante el muestreo.
- Identificación del equipo y registro de resultados de la verificación y calibración.
- Identificación del personal de muestreo.
- Fecha, hora y lugar de muestreo.
- Registro de resultado de las mediciones. Cadenas de custodia, formatos y cuadernos de campo.



- Verificar en todo el muestreo no generar contaminación cruzada de las muestras.

El AC y CC en el muestro incluye la obtención de blancos de equipo, blanco de botellas, blancos de transporte, blanco de campo, duplicados de campo, etc. Todas estas son entregadas a laboratorio que ejecutará el análisis de las muestras como muestras ciegas, es decir el responsable del laboratorio y los analistas desconocen las muestras que pertenecen al grupo de control de calidad del muestreo.

A continuación se presenta los componentes del grupo de AC/CQ:

- **Blanco de equipo:**

El blanco de equipo es un ensayo para comprobar que el equipo de muestreo no está contaminado.

Toma de muestra Blanco de equipo:

- ✓ Coleccionar agua destilada utilizando un muestreador limpio utilizado en campo.
- ✓ Seguir el mismo procedimiento de toma de muestras y preservación tal como se usa en el campo como una muestra.

Si las muestras de equipo en blanco no contienen concentraciones detectables de los analitos medidos, se puede concluir que ningún contaminante entró en las muestras durante la toma de muestras.

- **Blanco de campo:**

Se utiliza para detectar contaminación presente en el ambiente de muestreo durante la toma de muestra. El blanco de campo se prepara al final del muestreo.

Toma de muestra Blanco de campo:

- ✓ Llenar un envase para muestra con agua desionizada o destilada, añadir los preservantes y tratarlo como el resto de las muestras.
- ✓ Analizar los blancos de campo solo si se encuentran resultados positivos en la muestra.

- **Blanco de transporte:**

Se utiliza para detectar la contaminación cruzada entre muestras durante el transporte de los envases de muestreo al lugar de muestreo y en el transporte de las muestras al laboratorio. Es fundamental realizar un blanco de transporte cuando se va a tomar muestras para orgánicos volátiles.

Toma de muestra Blanco de transporte:

- ✓ Llenar en el laboratorio agua destilada en un envase siguiendo el procedimiento de muestreo (uso de equipos, filtros, tubos, etc.) que va a ser utilizado en el campo y almacenar de acuerdo a los requerimientos del método de análisis.
- ✓ Recolectado antes de la recolección de la muestra.
- ✓ Tomar un blanco de transporte por cada 10 puntos de muestreo.

- **Duplicado de muestras:**

Son muestras tomadas en un mismo punto y al mismo tiempo para el mismo análisis. Se utilizan para valorar la precisión del muestreo de campo y del proceso analítico.

Debido a que las muestras son del mismo punto y son tomadas en tiempos cercanos, la química del agua debe ser similar. Si las concentraciones de la muestra difieren en gran forma se puede presumir que el análisis de laboratorio es inexacto o las muestras no fueron representativas del lugar de muestreo.

Las concentraciones medidas de analitos en cada par de duplicados son comparadas entre sí, con la diferencia entre las dos expresada como la diferencia relativa porcentual (DRP). La DRP se calcula como la diferencia entre los dos valores divididos entre su media. Generalmente, el DRP debe ser menos del 35 por ciento para que el análisis sea aceptable.

Toma de muestras duplicadas:

- ✓ Se recomienda tomar al menos un duplicado por muestreo.

- ✓ Menos de 5 puntos de muestreo: No se toma duplicados.
- ✓ De 5 a 10 puntos de muestreo: tomar una muestra por duplicado.
- ✓ Mas de 10 puntos de muestreo: Tomar un duplicado cada 10 muestras.

## CAPITULO 6

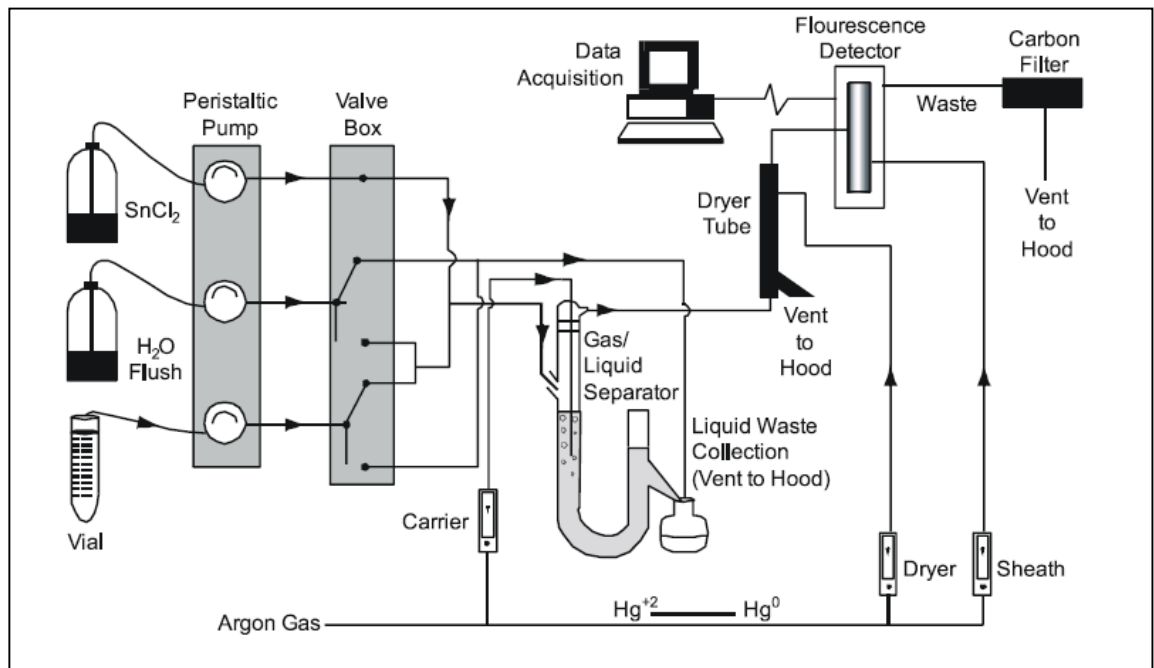
### IMPLEMENTACION DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN ANALISIS DE AGUA

En este capítulo veremos la aplicación del aseguramiento de calidad en los resultados en la Determinación de Mercurio en agua por Espectrometría de Fluorescencia Atómica por Vapor frío, el cual es un método basado en el EPA 245.7. Para lo cual se mostrará la validación de método a fin de demostrar que se cumple el objetivo para el cual ha sido creado el método, el grupo de control dentro del análisis y las cartas de control usados para garantizar la calidad de los resultados.

El equipo utilizado en la determinación de mercurio en agua es un analizador de Mercurio. Marca PSAnalytical, Modelo Millenium Merlin cuyo mecanismo interno al paso de la muestra se encuentra en el grafico 5.

En resumen el método consiste en lo siguiente: Una muestra preservada y acidificada es oxidada con bromato de potasio/bromuro de potasio y pre-reducida secuencialmente con  $\text{NH}_2\text{OH}:\text{HCl}$  para eliminar el exceso de bromo. Luego el mercurio ionico es reducido con cloruro de estaño para convertir el  $\text{Hg}(\text{II})$  a  $\text{Hg}(0)$  volátil. El Mercurio volátil es separado de la solución pasando la muestra a través de un separador gas-liquido y se purga con gas argón de alta pureza. El mercurio pasa dentro de una corriente de gas inerte que lo lleva dentro de la celda de vapor frio del espectrómetro de fluorescencia atómica (CVAFS) para su detección. La concentración de mercurio es determinado por el espectrómetro de fluorescencia atómica a una longitud de onda de 253.7 nm. Se anexa al presente trabajo el método original EPA 245.7 (anexo 2) y el implementado dentro de la documentación interna de un laboratorio de ensayo acreditado (anexo 3)

**Gráfico 5: Sistema automático de fluorescencia de mercurio (EPA 245.7, 2005)**



### 6.1. VALIDACIÓN

Es un proceso mediante el cual se definen requisitos analíticos que aseguran que el método de ensayo bajo ciertas condiciones ha desarrollado capacidades consistentes con la aplicación requerida. Antes de iniciar el uso de un método de ensayo es necesario que sea validado en el grado en el que sea necesario. Un método de ensayo no estandarizado requerirá un riguroso tratamiento de parámetros de validación. En el caso de métodos normalizados solo será necesaria la verificación de algunos parámetros de validación.

Los parámetros de validación serán aplicados en cada trabajo de validación según sea el caso del método analítico. Para el caso de aplicación, los parámetros tales como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad y sensibilidad, rango, precisión y veracidad y robustez. El anexo 8, muestra la validación del método “Determinación de Mercurio en Agua por la Técnica de Fluorescencia atómica del vapor frío” el cual es un método basado en el EPA 245.7”

A continuación se describen los parámetros de validación usados:

6.1.1. Precisión:

Es el grado de concordancia entre los resultados del ensayo obtenidos bajo condiciones estipuladas.

6.1.2. Repetibilidad:

Expresa la precisión cuando los resultados del ensayo se obtienen independientemente, con el mismo método sobre materiales de ensayo idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador que usa el mismo equipo en intervalos cortos de tiempo. La repetibilidad puede ser evaluada con un mínimo de 9 determinaciones usando estándares que cubran el rango específico para el procedimiento.

6.1.3. Precisión Intermedia:

Expresa la variación dentro del laboratorio, con diferentes analistas, diferentes días y diferentes equipos.

6.1.4. Reproducibilidad Interna:

Expresa la variación dentro del laboratorio, con diferentes analistas, diferentes días y en lo posible con diferentes equipos.

6.1.5. Reproducibilidad:

Expresa la precisión entre laboratorios. El estimador estadístico de **la precisión** es la desviación estándar ( $\sigma$ ) la cual normalmente se expresa como desviación estándar relativa (s).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

S = Desviación estándar de un laboratorio o un analista

$x_i$  = Datos obtenidos en los ensayos

$\bar{x}$  = Promedio de todos los datos obtenidos en el ensayo

***Cálculo del coeficiente de variación***

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (3)$$

**Prueba de comparabilidad entre analistas para hallar la repetibilidad del método**

$$CD = 2.8 \times Sr \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} \quad (4)$$

C.D = Diferencia crítica

Sr = Desviación estándar de los datos del laboratorio (de los dos analistas)

$n_1$  = Número de datos del primer analista

$n_2$  = Número de datos del segundo analista

Este criterio se acepta si la diferencia crítica es mayor o igual a la diferencia absoluta de las medias entre los dos analistas.

$$CD \geq \left| \frac{1}{Y_1} - \frac{1}{Y_2} \right| \quad (5)$$

$Y_1$  = Promedio del resultado del primer analista o del primer laboratorio

$Y_2$  = Promedio del resultado del segundo analista o del segundo laboratorio

Si los analistas no son comparables usar la siguiente ecuación:

$$Sr = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \times \left[ \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right] \quad (6)$$

$S_1^2$  = Desviación Estándar del primer analista al cuadrado

$S_2^2$  = Desviación Estándar del segundo analista al cuadrado

n= Número de datos

Para comparar las desviaciones estándares de dos conjuntos de resultados se emplea la prueba de la F de Fisher, a través de sus varianzas  $S_1^2$  y  $S_2^2$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (7)$$

De tal forma que aquella de las dos varianzas que sea mayor se sitúa en el numerador, a fin de que el valor de F calculado sea siempre superior a la unidad. Este valor se compara con el valor tabulado para el nivel de confianza elegido y los grados de libertad  $n_1-1$  y  $n_2-1$  correspondientes al numerador y denominador.

#### 6.1.6. Exactitud:

Es el grado de aproximación entre el resultado del ensayo y el valor de referencia aceptada. La exactitud se expresa generalmente en porcentaje de recuperación, que se obtiene al analizar la muestra usando el método analítico sujeto a la validación.

Se recomienda hacer un mínimo de 10 determinaciones de exactitud (una muestra, un estándar y 10 muestras adicionadas).

Cuando el método no permite el uso de adición estándar, es posible realizar el cálculo de exactitud con 7 duplicados de la muestra.

$$\text{Porcentaje de recuperación (\%R)} = \frac{C_f - C_i}{C_o} \times 100 \quad (8)$$

$C_f$  : concentración medida en muestra adicionada ( muestra + estándar).

$C_i$  : concentración en muestra sin adición

$C_o$ : concentración adicionada (estándar).

#### 6.1.7. Linealidad:

Es la capacidad del método de producir resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito presente en la muestra. Este atributo se evalúa por la regresión lineal por el método de mínimos cuadrados. El factor de correlación de la curva de calibración debe ser  $r > 0.995$ . Se recomienda hacer un mínimo de 4 puntos en la curva de calibración.



#### 6.1.8. Límite de detección:

Es definido como la concentración mínima de una sustancia que pueda ser medido y reportado con una confianza del 99% que la concentración del analito es mayor a la concentración del blanco.

El límite de detección del método se determina como sigue:

- Calcular la desviación estándar (s) de las siete réplicas.
- Calcular el límite de detección utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Limite de detección} = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \times S \quad (9)$$

Donde:

t: Es el valor de la t de student correspondiente a n-1 grados de libertad y 99% de confianza.

Este valor para 7 replicados es = 3.143

s: Es la desviación estándar de las siete replicas.

#### 6.1.9. Limite de cuantificación

Es la cantidad más baja de un analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con la repetibilidad y exactitud fiable. El Límite de Cuantificación y se define es 2 a 5 veces el L.D.M. El múltiplo escogido debe estar sustentado en el paquete de validación o verificación del método.

#### 6.1.10. Robustez o solidez:

Es el grado de reproducibilidad de los resultados obtenidos para las mismas muestras, cuando se introducen algunas pequeñas variaciones al método y es desarrollado por diferentes analistas. Esta cualidad es importante en métodos de rutina, que se van aplicar durante largos periodos de tiempo, a fin de asegurar su fiabilidad en términos de exactitud y precisión. Para ello Youde y Steiner propusieron un procedimiento para evaluar la robustez del método.

#### 6.1.11. Veracidad

Grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y el valor verdadero.

#### 6.1.12. Selectividad

Es el cambio de respuesta de un instrumento de medida dividido por el cambio correspondiente en el estímulo puede ser por ejemplo, ser la cantidad de mensurando presente.

### **6.2. GRUPO DE CONTROL DE CALIDAD DEL MÉTODO.**

Un grupo de control de calidad se define como el conjunto de análisis de control de calidad que son analizadas junto con las muestras. En general esto implica que el grupo de control de calidad es una serie de análisis preparados y/o analizados en una serie seguida o simultánea. Cada análisis y cada muestra, sin excepción alguna, deben estar asociados con un grupo de control de calidad. Los resultados obtenidos del análisis del grupo de control de calidad, son los que se reportan en el informe de control de calidad si el cliente lo requiere.

Los integrantes del grupo de control de calidad son únicos para cada método analítico, por consiguiente cada método de ensayo tiene su grupo de control de calidad establecido, otros controles específicos a una determinada metodología se describe en la etapa de validación del método.

A continuación se muestran los integrantes del grupo de control de calidad en el análisis:

#### 6.2.1. Blanco de Método (BLM):

Es un indicador de la contaminación introducida durante la preparación y análisis de las muestras. El análisis del Blanco de campo, blanco de equipo y blanco de

transporte obtenido en el muestreo es analizado antes de iniciar con los análisis de las muestras junto a todo el grupo de control de análisis.

Es importante resaltar que además se cuenta con los Blancos de Calibración (BLC), los cuales se preparan de la misma manera que los estándares, usando el mismo solvente y por lo menos cada vez que se preparan los estándares. Un BLC es necesario para definir el punto "Cero" de la curva de calibración; cuando el BLC y los estándares se procesan junto con las muestras este blanco es el mismo que el blanco de método (BLM).

Cada matriz diferente tiene su propio grupo de control de calidad y por tanto su propio BLM. Las matrices que se reconocen son:

*Agua de cuerpo receptor, subterránea, potable, desagües y desechos industriales:* El BLM consiste de agua desionizada/destilada o agua ultrapura en el caso de análisis de metales

*Agua de Mar:* idealmente el BLM consiste de agua de mar certificada (Standard Seawater). Se reconoce que este agua no se consigue en Perú, así que se puede usar el agua desionizada/destilada o agua ultrapura en el caso de análisis de metales. Los blancos se analizan según los requisitos del método, del instrumento, y/o del grupo de Control.

Se considera que el BLM está contaminado cuando en el resultado de su análisis se encuentra parámetros de interés mayores al límite de detección del método. Adicionalmente el BLM puede fallar si se determina que las interferencias o algún tipo de contaminación imposibilitan una cuantificación confiable.

#### 6.2.2. Estándar (STD):

Se utiliza para la elaboración de la curva de calibración en algunos ensayos y/o realizar adiciones sobre muestras. Permite evaluar la exactitud del análisis.

### 6.2.3. Adiciones Iniciales y Adiciones Duplicadas (ADI/ADD):

Son alícuotas de una muestra en la que una cantidad conocida de un estándar es adicionada en el laboratorio. Las (ADI/ADD) son analizadas exactamente como una muestra, y su propósito es determinar si la matriz de la muestra contribuye con sesgos o precisión en los resultados analíticos lo que permite evaluar la exactitud y precisión del análisis.

*Rango de preparación de ADI/ADD:*

La concentración adecuadas del estándar para realizar las adiciones son los que se muestran a continuación:

*Nivel bajo:* de 1-5 veces el L.D.M. o < 20% del rango lineal

*Nivel intermedio:* en la zona media de la curva de calibración (entre el L.D.M. y la concentración máxima lineal): 20-80% del rango.

*Nivel alto:* en la zona superior de la curva de calibración (>80%)

Generalmente se prefiere una adición de un nivel intermedio aunque hay excepciones a esta regla. Adiciones de otros niveles se deben sustentar en base al nivel de concentración de las muestras.

### 6.2.4. Blanco de Método Adicionado (BLM-ADI):

El propósito del (BLM-ADI) es determinar la exactitud y precisión de las mediciones.

El BLM-ADI se prepara adicionando una concentración conocida de un STD sobre agua destilada, desionizada o agua ultrapura.

### 6.2.5. Muestras Duplicadas (DUP):

Se usa cuando no se dispone de STD, MC o cuando se quiere evaluar la precisión del análisis. Permite evaluar solamente la precisión del análisis.

#### 6.2.6. Muestra de Control (MC):

Se usa para verificar la curva de calibración o verificar la calidad de los estándares utilizados en la elaboración de la curva de calibración o adiciones realizadas sobre las muestras. Permite evaluar la exactitud del análisis.

La muestra de control consiste en la adición de una concentración conocida de un analito a una alícuota de agua desionizada, destilada o ultrapura, para luego analizar el contenido (% de recuperación).

Rango de preparación de la muestra de control

La concentración adecuada para realizar la muestra de control se muestra a continuación:

*Nivel bajo:* de 1-5 veces el L.D.M. o < 20% del rango lineal

*Nivel intermedio:* en la zona media de la curva de calibración (entre el L.D.M. y la concentración máxima lineal): 20-80% del rango

*Nivel alto:* en la zona superior de la curva de calibración (>80%).

### 6.3. CALCULO DE PRECISIÓN DE LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS- ADICIONES Y DUPLICADOS

La precisión es el porcentaje de desviación relativa (PRD) entre las dos adiciones o entre los duplicados. El cálculo se realiza mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de desviación relativa (PDR)} = \left( \frac{2 \times (A-B)}{(A+B)} \right) \times 100 \quad (10)$$

Donde:

A = concentración de la adición (ADI) o el primer dato de duplicado.

B = concentración en ADD o el segundo dato del duplicado

En el informe de control de calidad se puede reportar el resultado de la precisión de los análisis, el porcentaje de desviación relativa (PDR) del grupo de control.

#### 6.4. CALCULO DE EXACTITUD DE LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS

##### ***Cálculo del (%R) para el ADI/ADD***

La exactitud es el porcentaje de recuperación (%R) con respecto a la concentración adicionada, el cálculo se realiza mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de recuperación}(\%R) = \left( \frac{C_f - C_i}{C_o} \right) \times 100 \quad (11)$$

Donde:

C<sub>f</sub> : concentración medida en muestra adicionada ( muestra + estándar ).

C<sub>i</sub> : concentración de la muestra sin adición

C<sub>o</sub>: concentración adicionada (estándar).

##### ***Cálculo del (%R) para el STD y MC***

El porcentaje de recuperación (%R) del estándar y de la muestra control se realiza mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Porcentaje de recuperación}(\%R) = \left( \frac{C_{exp}}{C_t} \right) \times 100 \quad (12)$$

Donde:

C<sub>exp</sub> = concentración obtenida en el análisis del STD o MC

C<sub>t</sub> = Concentración aceptada (teórica) del STD o MC

#### 6.5. CARTAS DE CONTROL

El control estadístico de procesos tiene como objetivo analizar la estabilidad y mejorar la capacidad de un proceso mediante la reducción de su variabilidad por errores

aleatorios (bajo control) o errores sistemáticos (fuera de control) las cuales siempre están presentes en el análisis. Sin embargo, deben ser minimizadas.

Una de las herramientas principales es la carta de control de Shewart, la cual consiste en establecer límites de control y de advertencia respecto al valor medio.

#### 6.5.1. Calculo de límites de control y advertencia:

- Calcular el promedio ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar (s) de los 20 datos o más: Se establece como valor central (línea) en el grafico ya que es el mejor estimado de la magnitud que esta sujeto a medida.
- Límites de control: Para determinar los límites de control superior e inferior; calcular el promedio ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar (s) de los 20 datos o más y establecer los límites de acuerdo al siguiente principio:

$$\text{Limite de control inferior}(LCI) = \bar{x} - 3S \quad (13)$$

$$\text{Limite de control superior}(LCS) = \bar{x} + 3S \quad (14)$$

Entre la zona de estos límites se debe incorporar aproximadamente el 99 % de los resultados.

- Límites de advertencia: Para determinar los límites de advertencia superior e inferior; calcular el promedio ( $\bar{x}$ ) y la desviación estándar (s) de los 20 datos o más y establecer los límites de acuerdo al siguiente principio:

$$\text{Limite de advertencia inferior}(LAI) = \bar{x} - 2S \quad (15)$$

$$\text{Limite de advertencia superior}(LAS) = \bar{x} + 2S \quad (16)$$

Entre la zona de estos límites se debe incorporar aproximadamente el 95 % de los resultados.

#### 6.5.2. Reglas de decisión y ejemplos de de las cartas de control de calidad .

Las reglas de decisión dependen del criterio de cada laboratorio. Entre ellas se encuentran:

- Uno o más puntos fuera de los límites de control de acción 3 sigmas. Criterio básico.
- 2 o 3 puntos consecutivos fuera de los límites de advertencia pero aun dentro de los límites de control.
- Una corrida de 8 puntos consecutivos en el mismo lado de la línea central
- Puntos seguidos que se incrementan o que disminuyen de manera sostenida.
- Un patrón inusual o no aleatorio en los datos.

Los ejemplos de cartas de control de exactitud y precisión se encuentran en el anexo

5.



## 6.6. INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN.

La palabra incertidumbre significa duda, y en su sentido más amplio, incertidumbre de medición significa duda acerca de la validez del resultado de una medición, así como de la exactitud del resultado.

La definición del término incertidumbre (de medición) empleada en este protocolo y tomada de la versión actual adoptada por el Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología es "Un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando".

En la práctica Los componentes de la incertidumbre del resultado puede provenir de muchas fuentes posibles, incluyendo alguno de los siguientes ejemplos:

- Definición incompleta del mensurando (por ejemplo, falla en la especificación de la forma exacta del analito que se está determinando).
- Muestreo – puede ser que la muestra medida no represente al mensurando definido, por ejemplo, es posible que una sub-muestra no represente el total, o que la muestra bajo prueba se haya degradado con el tiempo desde el muestreo.
- Extracción incompleta y/o pre-concentración del mensurando.
- Efectos de matriz e interferencias.
- Contaminación durante el muestreo o en la preparación de la muestra.
- Conocimiento insuficiente de los efectos de las condiciones ambientales sobre el procedimiento de medición, o medición imperfecta de las condiciones ambientales.
- Sesgo debido al personal al leer instrumentos analógicos.
- Incertidumbre de pesadas y de equipo volumétrico.
- Resolución instrumental o discriminación de la tolerancia.
- Valores asignados a estándares de medición o materiales de referencia.

- Valores de constantes u otros parámetros obtenidos de fuentes externas y que son utilizados en el algoritmo de reducción de datos.
- Aproximaciones y suposiciones incorporadas en el método y procedimiento de medición.
- Variación aleatoria.

### **6.7. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN**

La trazabilidad de un resultado analítico es una propiedad básica mediante, la cual es posible asegurar la exactitud de un resultado por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones. Para lograr ello es necesario que establecer un programa de calibración y verificación de la calibración de equipos que asegure en todo momento la confianza de los resultados. En caso no sea posible demostrar la trazabilidad de una medición, el laboratorio puede participar en pruebas Inter e intralaboratorios (materiales de referencia), ensayar por otro método, utilizar métodos de consentimiento mutuo que son establecidos claramente por acuerdo mutuo entre las partes interesadas.

Los estándares certificados son utilizados en la calibración de los equipos o elaboración de curvas de calibración, estos estándares cuentan con certificado de análisis que le dan trazabilidad.

Los estándares certificados deben ser verificados en cada análisis mediante una lectura del estándar como una muestra después de la calibración del equipo; la verificación también se debe puede realizar mediante el uso de muestra de control que es un estándar certificado que es de diferente lote que el estándar utilizado en la calibración del equipo o preparación de la curva de calibración.

Además el laboratorio ambiental debe identificar la trazabilidad de un servicio desde la recepción de la muestra hasta el término del servicio incluyendo los diferentes documentos asociados con el mismo.

Por lo tanto, la trazabilidad se garantiza mediante la identificación clara de la orden de servicio, equipos utilizados, personal que efectuó el análisis, etc. Así mismo la trazabilidad incluye el mantenimiento de los equipos, los cuales deben estar debidamente controlados y estén dentro de su periodo de mantenimiento y calibración.

## **CAPITULO 7**

### **CONCLUSIONES**

- Se mostró un modelo de implementación del aseguramiento de calidad en muestreo en la que se describe los procedimientos a seguir en las etapas de pre muestreo, muestreo y post muestreo a fin de que el laboratorio de ensayo o el interesado (cliente) realice el muestreo con garantías de calidad con el propósito de que los análisis sean representativos y útiles
- Con la aplicación método basado en el EPA 245.7 Determinación de Mercurio en agua por Espectrometría de Fluorescencia Atómica por Vapor frío” en matriz acuosa se mostró la aplicación de los parámetros de validación como parte del aseguramiento de la calidad del resultado.
- El manejo estadístico de resultados a fin de prevenir fallas de calidad en el reporte de resultados por la variabilidad encontrada en los errores aleatorios y sistemáticos se mostró a través de las cartas de control como una de las etapas sustanciales del aseguramiento de la calidad de los resultados.
- Se logró mostrar un modelo de las etapas críticas en la implementación del aseguramiento de la calidad en muestro de aguas y análisis de muestras de agua teniendo como base los requisitos de la norma internacional ISO/IEC 17025.

## BIBLIOGRAFIA

1. Eurachem CITAC. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, SEGUNDA ed.;, 2000; pp 1-3.
2. Ministerio de Salud - Dirección General de Salud Ambiental. *Ejes orientadores de la salud ambiental*, Primera ed.; Ministerio de Salud: Lima, 2010; pp 12 - 13.
3. Ministerio del Ambiente - Dirección General de Políticas y Normas e Instrumentos de Gestión Ambiental. *Compendio de la legislación ambiental - Calidad Ambiental*, Primera ed.; MINAM: Lima, Lima, Perú, 2011; Vol. V, pp 3, 28.
4. Dirección General de Salud Ambiental - Ministerio de Salud. Estrategia para la Implementación de los ECA para Agua.  
[http://www.digesa.minsa.gob.pe/norma\\_consulta/gesta\\_agua.asp](http://www.digesa.minsa.gob.pe/norma_consulta/gesta_agua.asp). (accessed Junio 2011).
5. Migliaccio, Yuncong Li and Kati. *Water Quality concepts, sampling, and analyses*; Unites States of America, 2011; p 1.
6. Jose Luis Aramayo Mérida. *Plan de Monitoreo Ambiental para programas de salud USAID/Bolivia*;;, 2010; pp 11 - 83.
7. Viceministerio de Gestión Ambiental - Ministerio del Ambiente. *Situación de los laboratorios de ensayo en el Perú*; Lima, 2009; pp 1 - 91.
8. Asesor en cumplimiento /Ombudsman (CAO). *Monitoreo Participativo del Agua - Guai para prevenir y manejar el conflicto*; Washington, 2008; pp 5 - 120.
9. Universidad Nacional Autónoma de México. *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*; México, 2004; pp 117-142. .
10. EPA 245.7. Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. 2005, 33.
11. Ministerio del Ambiente. Monitoreo de Calidad de Agua.  
[http://www.legislacionambientalspda.org.pe/index.php?option=com\\_content&view=article&id=249&Itemid=3373](http://www.legislacionambientalspda.org.pe/index.php?option=com_content&view=article&id=249&Itemid=3373). (accessed junio 2011).
12. Organización internacional de estandarización ISO 17000:2004. *Evaluación de la conformidad. Vocabulario y principios generales*.; Suiza, 2000; pp 1-14.
13. Comisión de Reglamento Técnicos y Comerciales – INDECOPI. NTP – ISO /IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, Segunda ed.;, pp3 - 43
14. Salvador Sagrado, Emilio Bonet, María José Medina. Yolanda Martin. Manual Práctico de Calidad en Laboratorios. Enfoque 17025, SEGUNDA ed. España, 2005; pp 13 – 19.

15. Gerarda Rodríguez – Benavides; Rigoberto Blanco Sáenz, *Revista Costarricense de Ciencias Médicas*,; Nacional de Salud y Seguridad Social; Costa Rica, 2001; pp 1-16.

# ANEXOS

## **Anexo 1**

### **CADENA DE CUSTODIA DE MUESTREO**



### LABORATORIO DE ENSAYO - MUESTREO

### CADENA DE CUSTODIA DE MUESTREO

Solicitud de Servicios Analíticos

---

Cliente: \_\_\_\_\_ Dirección: \_\_\_\_\_

Procedencia de la Muestra: \_\_\_\_\_ Teléfono: \_\_\_\_\_ Plan de Muestreo: \_\_\_\_\_

Número de Solicitud: \_\_\_\_\_

---

Muestreado por:	Fecha:	Tipo de Muestra	N° de Envases	Preserv.	Código de Laboratorio	Análisis Requeridos	Para uso de análisis de campo
							Otras Observaciones

---

Condición y Temperatura a la llegada: \_\_\_\_\_

Comentario: \_\_\_\_\_

---

Nota: Cuando sea pertinente las muestras tendrán una custodia máxima de 1 mes calendario desde la fecha de ingreso de la muestra al Almacén de muestras.

Método a utilizar (EPA): \_\_\_\_\_ Método a utilizar (Estándar Method): \_\_\_\_\_ Otros métodos: \_\_\_\_\_ Documento Oficial: \_\_\_\_\_ Documento no Oficial: \_\_\_\_\_

Entregado por: \_\_\_\_\_ Representante de: \_\_\_\_\_ Firma: \_\_\_\_\_ Recibido en el Lab. Por: \_\_\_\_\_ Día / Hora: \_\_\_\_\_

Entregado por: \_\_\_\_\_ Representante de: \_\_\_\_\_ Firma: \_\_\_\_\_ Recibido en el Lab. Por: \_\_\_\_\_ Día / Hora: \_\_\_\_\_

Código : GG- 3.I - 01

Revisión: Oct-10

Formato : GG- 12

## **Anexo 2**

# **MÉTODO EPA 245.7 “DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR VAPOR FRÍO”**

---

**Method 245.7**

**Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry**

---

**Revision 2.0**

**February 2005**

**U.S. Environmental Protection Agency  
Office of Water, Office of Science and Technology  
Engineering and Analysis Division (4303)  
Ariel Rios Building  
1200 Pennsylvania Avenue, NW  
Washington, DC 20460**

## Acknowledgments

This method was developed under the direction of William A. Telliard and Maria Gomez-Taylor of the Engineering and Analysis Division (EAD) within the U.S. Environmental Protection Agency's (EPA's) Office of Science and Technology (OST). The method was developed by EPA's Human Exposure Research and Environmental Services Divisions, in collaboration with Technology Applications, Inc. Additional assistance in preparing the method was provided by CSC's Environmental Programs Group and Interface, Inc.

## Disclaimer

This method has been reviewed and approved for publication by the Statistics and Analytical Support Branch within EPA's Engineering and Analysis Division. Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement or recommendation for use.

Questions concerning this method or its application should be addressed to:

W.A. Telliard  
Statistics and Analytical Support Branch (4303T)  
U.S. Environmental Protection Agency  
Ariel Rios Building  
1200 Pennsylvania Avenue, NW  
Washington, DC 20460  
Phone: 202/566-1061  
Fax: 202/566-1053

## Introduction

EPA Method 245.7, *Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*, was developed through a collaboration between EPA's Environmental Monitoring Systems Laboratory, EPA Region 4, and Technology Applications, Inc. In developing this method, EPA sought to provide the environmental monitoring community with a rugged analytical protocol capable of determining mercury (Hg) at the concentrations typically regulated under State water quality standards.

EPA developed this version of the method specifically to address State needs for measuring toxic metals at ambient water quality criteria (WQC) levels, when such measurements are necessary to protect designated uses. The latest criteria published by EPA are those listed in the National Toxics Rule (58 FR 60848) and the Stay of Federal Water Quality Criteria for Metals (60 FR 22228), and codified at 40 CFR 131.36.

Measurement of mercury by this method employs by cold-vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS), a brominating digestion, and the use of ultra-pure argon as carrier gas. The method is similar to EPA Method 1631, *Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and CVAFS*, which was promulgated for use in Clean Water Act programs on June 8, 1999, as a means for providing reliable measurements at the lowest EPA ambient water quality criteria for mercury under the National Toxics Rule and in the Great Lakes and Tribes (40 CFR 132.6). Both methods require use of a CVAFS detector to measure low levels of mercury. However, Method 245.7 uses liquid-gas separation and a dryer tube for analyte isolation, while Method 1631 uses a purge and gold trap isolation procedure.

Method 245.7 has been validated in two EPA laboratories, one university laboratory, and an interlaboratory validation study. Results from these studies indicate that the method is capable of producing reliable measurements of mercury at toxic criteria levels (40 CFR 136.6). The highest method detection limit (MDL) determined in reagent water among the laboratories in the interlaboratory study was 1.8 ng/L.

In developing methods for determination of trace metals, EPA found that one of the greatest difficulties is precluding sample contamination during collection, transport, and analysis. Method 245.7 is designed to preclude contamination in nearly all situations. In recognition of the variety of situations to which this method may be applied, and in recognition of continuing technological advances, Method 245.7 is performance based. Alternative procedures may be used so long as those procedures are demonstrated to yield reliable results.

Requests for additional copies of this method should be directed to:

EPA Sample Control Center (operated by CSC's Environmental Programs Group)  
6101 Stevenson Avenue  
Alexandria, VA 22304-3540  
703/461-2100

**Note:** This method is performance based. The laboratory is permitted to omit any step or modify any procedure provided that all performance requirements in this method are met. The laboratory must not omit any quality control tests. The terms "shall" and "must" define procedures required for producing reliable data. The terms "should" and "may" indicate optional steps that may be modified or omitted if the laboratory can demonstrate that the modified method produces results equivalent or superior to results produced by this method.

## Method 245.7

### Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

#### 1.0 Scope and Application

- 1.1 Method 245.7 is for determination of mercury (Hg) in filtered and unfiltered water by cold-vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS). It is applicable to drinking water, surface and ground waters, marine water, and industrial and municipal wastewater. The method is based on a method developed through a collaboration between EPA's Environmental Monitoring Systems Laboratory, EPA Region 4, and Technology Applications, Inc. (Reference 1), and on results from single-laboratory and interlaboratory validation studies. The method contains procedures for controlling contamination that are based on peer-reviewed, published procedures for the determination of mercury in aqueous samples, ranging from marine waters to effluents (References 2–6).
- 1.2 This method is accompanied by Method 1669: *Sampling Ambient Water for Determination of Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels* (Reference 7). This sampling guidance is recommended to preclude contamination during the sampling process.
- 1.3 The normal calibration range of this method is from 5 ng/L to 100 ng/L, and that range may be extended by dilution of the sample.
- 1.4 The ease of contaminating ambient water samples with mercury and interfering substances cannot be overemphasized. This method includes suggestions for improvements in facilities and analytical techniques that should minimize contamination and maximize the ability of the laboratory to make reliable trace metals determinations. Certain sections of this method contain suggestions and other sections contain requirements to minimize contamination.
- 1.5 The method detection limit (MDL) and minimum level of quantitation (ML) using this procedure usually are dependent on the level of interferences rather than instrumental limitations. The MDL determined from single-laboratory and interlaboratory laboratory validation studies is 1.8 ng/L and the ML has been established as 5.0 ng/L.
- 1.6 The terms "clean" and "ultraclean" have been applied to the techniques needed to reduce or eliminate contamination in trace metals determinations. These terms are **not** used in this method because they lack an exact definition. However, the information provided in this method is consistent with the summary guidance on clean and ultraclean techniques (References 7-10).
- 1.7 This method follows the EPA Environmental Methods Management Council's "Guidelines and Format for Methods to Be Proposed at 40 CFR, part 136 or part 141."
- 1.8 This method is "performance based." The laboratory is permitted to modify the method to overcome interferences or lower the cost of measurements if all performance criteria are met. Section 9.1.2 gives the requirements for establishing method equivalency.
- 1.9 Any modification of this method, beyond those expressly permitted, shall be considered a major modification subject to application and approval of alternate test procedures under 40 CFR 136.4 and 136.5.

- 1.10 This method should be used only by analysts experienced in the use of CVAFS techniques and who are trained thoroughly in the sample handling and instrument techniques described in this method. Each laboratory that uses this method must demonstrate the ability to generate acceptable results using the procedures in Section 9.1.1.
- 1.11 This method is accompanied by a data verification and validation guidance document, *Guidance on the Documentation and Evaluation of Trace Metals Data Collected for CWA Compliance Monitoring* (Reference 10) that can be used for verification and validation of the data obtained.

## 2.0 Summary of Method

- 2.1 A 100- to 2000-mL sample is collected directly into a specially cleaned, pretested, fluoropolymer bottle using sample handling techniques specially designed for collection of mercury at trace levels (Reference 7).
- 2.2 For dissolved Hg, the sample is filtered through a 0.45- $\mu$ m capsule filter prior to preservation.
- 2.3 The sample is preserved by adding 5 mL/L of pretested 12N HCl. If a sample also will be used for the determination of methyl mercury, it should be preserved according to procedures in the method that will be used for detection of methyl mercury.
- 2.4 Prior to analysis, all Hg in a sample is oxidized by a potassium bromate/potassium bromide reagent.
- 2.5 After oxidation, the sample is sequentially pre-reduced with  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  to destroy the excess bromine, then the ionic Hg is reduced with  $\text{SnCl}_2$  to convert Hg(II) to volatile Hg(0).
- 2.6 The Hg(0) is separated from solution by passing the sample through a gas/liquid separator and purging with high purity argon gas (Figure 1).
- 2.7 The Hg passes into an inert gas stream that carries the released Hg(0) into the cell of a cold-vapor atomic fluorescence spectrometer (CVAFS) for detection. The concentration of Hg is determined by atomic fluorescence spectrometry at 253.7 nm.
- 2.8 Quality is assured through calibration and testing of the oxidation, purging, and detection systems.

## 3.0 Definitions

- 3.1 Total mercury – All  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$ -oxidizable mercury forms and species found in an unfiltered aqueous solution. This includes, but is not limited to, Hg(II), Hg(0), strongly organo-complexed Hg(II) compounds, adsorbed particulate Hg, and several tested covalently bound organo-mercurials (e.g.,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOOCCH}_3$ ). The recovery of Hg bound within microbial cells may require the additional step of UV photo-oxidation. In this method, total mercury and total recoverable mercury are synonymous.
- 3.2 Dissolved mercury – All  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$ -oxidizable mercury forms and species found in the filtrate of an aqueous solution that has been filtered through a 0.45- $\mu$ m filter.

- 3.3 Apparatus – Throughout this method, sample containers, sampling devices, instrumentation, and all other materials and devices used in sample collection, sample processing, and sample analysis that come in contact with the sample and therefore require careful cleaning will be referred to collectively as the apparatus.
- 3.4 Definitions of other terms used are given in the glossary (Section 17).

## 4.0 Contamination and Interferences

- 4.1 Preventing samples from becoming contaminated constitutes one of the greatest difficulties encountered in trace metals determinations. Over the last two decades, chemists have come to recognize that much of the historical data on the concentrations of dissolved trace metals are erroneously high because the concentrations reflect contamination from sampling and analysis rather than ambient levels. Therefore, it is imperative that extreme care be taken to avoid contamination when collecting and analyzing samples for trace metals.
- 4.2 Samples may become contaminated by numerous routes. Potential sources of trace metals contamination include: metallic or metal-containing labware (e.g., talc gloves that contain high levels of zinc), containers, sampling equipment, reagents, and reagent water; improperly cleaned or stored equipment, labware, and reagents; and atmospheric inputs such as dirt and dust. Even human contact can be a source of trace metals contamination. For example, it has been demonstrated that dental work (e.g., mercury amalgam fillings) in the mouths of laboratory personnel can contaminate samples directly exposed to exhalation (Reference 11).
- 4.3 Contamination control
- 4.3.1 Philosophy – The philosophy behind contamination control is to ensure that any object or substance that contacts the sample is metal free and free from any material that may contain mercury.
- 4.3.1.1 The integrity of the results produced cannot be compromised by contamination of samples. This method and the sampling guidance give requirements and suggestions for control of sample contamination.
- 4.3.1.2 Substances in a sample cannot be allowed to contaminate the laboratory work area or instrumentation used for trace metals measurements. This method gives requirements and suggestions for protecting the laboratory.
- 4.3.1.3 Although contamination control is essential, personnel health and safety remain the highest priority. The sampling guidance (Reference 7) and Section 5 of this method give suggestions and requirements for personnel safety.
- 4.3.2 Avoiding contamination – The best way to control contamination is to completely avoid exposure of the sample to contamination in the first place. Avoiding exposure means performing operations in an area known to be free from contamination. Two of the most important factors in avoiding/reducing sample contamination are (1) an awareness of potential sources of contamination and (2) strict attention to work being done. Therefore, it is imperative that the procedures described in this method be carried out by well-trained, experienced personnel.



- 4.3.3 Use a clean environment – The ideal environment for processing samples is a Class-100 clean room. If a clean room is not available, all sample preparation should be performed in a Class-100 clean bench or a nonmetal glove box fed by mercury- and particle-free air or nitrogen. Digestions should be performed in a nonmetal fume hood equipped with HEPA filtration and situated, ideally, in a clean room. Refer to EPA's *Guidance on Establishing Trace Metal Clean Rooms in Existing Facilities* for more information (Reference 8).
- 4.3.4 Minimize exposure – The apparatus that will contact samples, blanks, or standard solutions should be opened or exposed only in a clean room, clean bench, or glove box so that exposure to an uncontrolled atmosphere is minimized. When not being used, the apparatus should be covered with clean plastic wrap, stored in the clean bench or in a plastic box or glove box, or bagged in clean zip-type bags. Minimizing the time between cleaning and use will also minimize contamination.
- 4.3.5 Clean work surfaces – Before a given batch of samples is processed, all work surfaces in the hood, clean bench, or glove box in which the samples will be processed should be cleaned by wiping with a lint-free cloth or wipe soaked with reagent water.
- 4.3.6 Wear gloves – Sampling personnel must wear clean, non-talc gloves during all operations involving handling of the apparatus, samples, and blanks. Only clean gloves may touch the apparatus. If another object or substance is touched, the glove(s) must be changed before again handling the apparatus. If it is even suspected that gloves have become contaminated, work must be halted, the contaminated gloves removed, and a new pair of clean gloves put on. Wearing multiple layers of clean gloves will allow the old pair to be quickly stripped with minimal disruption to the work activity.
- 4.3.7 Use metal-free apparatus – Apparatus used for determination of mercury at ambient water quality criteria levels must be nonmetallic, free of materials that may contain metals, or both.
- 4.3.7.1 Construction materials – Only fluoropolymer or glass containers must be used for samples that will be analyzed for mercury because mercury vapors can diffuse in or out of other materials, producing results that are biased low or high. Polyethylene and/or polypropylene labware may be used for digestion and other purposes because the time of sample exposure to these materials is relatively short. All materials, regardless of construction, that will directly or indirectly contact the sample must be known to be clean and free of Hg at the levels specified in this method before proceeding.
- 4.3.7.2 Serialization – It is recommended that serial numbers be indelibly marked or etched on each piece of reusable apparatus so that contamination can be traced. Logbooks should be maintained to track samples from containers through the labware to the instrument. It may be useful to dedicate separate sets of labware to different sample types; e.g., receiving waters vs. effluents. However, the apparatus used for processing blanks and standards must be mixed with the apparatus used to process samples so that contamination of all equipment can be detected.
- 4.3.7.3 The laboratory or cleaning facility is responsible for cleaning the apparatus used by the sampling team. If there are any indications that the apparatus is not clean when received by the sampling team (e.g., ripped storage bags), an assessment of

the likelihood of contamination must be made. Sampling must not proceed if it is possible that the apparatus is contaminated. If the apparatus is contaminated, it must be returned to the laboratory or cleaning facility for proper cleaning before any sampling activity resumes.

- 4.3.8 Avoid sources of contamination – Avoid contamination by being aware of potential sources and routes of contamination.
- 4.3.8.1 Contamination by carryover – Contamination may occur when a sample containing a low concentration of mercury is processed immediately after a sample containing a relatively high concentration of mercury. When an unusually concentrated sample is encountered, a blank must be analyzed immediately following the sample to check for carryover. Samples known or suspected to contain the lowest concentration of mercury should be analyzed first followed by samples containing higher levels.
- 4.3.8.2 Contamination by samples – Significant laboratory or instrument contamination may result when untreated effluents, in-process waters, landfill leachates, and other undiluted samples containing concentrations of mercury greater than 100 ng/L are processed and analyzed. Samples known or suspected to contain Hg concentrations greater than 100 ng/L should be diluted prior to bringing them into the clean room or laboratory dedicated for processing trace metals samples.
- 4.3.8.3 Contamination by indirect contact – Apparatus that may not directly come in contact with the samples may still be a source of contamination. For example, clean tubing placed in a dirty plastic bag may pick up contamination from the bag and subsequently transfer the contamination to the sample. It is imperative that every piece of the apparatus that is directly or indirectly used in the collection, processing, and analysis of water samples be thoroughly cleaned (Section 6).
- 4.3.8.4 Contamination by airborne particulate matter – Less obvious substances capable of contaminating samples include airborne particles. Samples may be contaminated by airborne dust, dirt, particles, or vapors from unfiltered air supplies; nearby corroded or rusted pipes, wires, or other fixtures; or metal-containing paint. Whenever possible, sample processing and analysis should occur as far as possible from sources of airborne contamination.
- 4.3.8.5 Contamination from reagents – Contamination can be introduced into samples from reagents used during processing and analysis. Reagent blanks must be analyzed for contamination prior to use (see Section 9.2.1). If reagent blanks are contaminated, a new batch of reagents must be prepared (see Section 9.2.1.3).

#### 4.4 Interferences

- 4.4.1 During development of this method, gold, silver and iodide were known interferences. At a mercury concentration of 2.5 ng/L and at increasing iodide concentrations from 30 to 100 mg/L, test data have shown that Hg recovery will be reduced from 100 to 0 percent (References 1 and 12). At iodide concentrations greater than 3 mg/L, the sample should be pre-reduced with SnCl<sub>2</sub> (to remove the brown color) and additional or more concentrated SnCl<sub>2</sub> should be added. To preclude loss of Hg, the additional SnCl<sub>2</sub> should be added in a closed vessel or analysis should proceed immediately. If samples

containing iodide concentrations greater than 30 mg/L are analyzed, it may be necessary to clean the analytical system with 4N HCl after the analysis (References 6 and 12).

- 4.4.2 The use of a brominating digestion coupled with atomic fluorescence detection overcomes many of the chloride, sulfide and molecular absorption interferences. No interferences have been noted for sulfide concentrations below 24 mg/L (References 1 and 6).
- 4.4.3 High purity argon (99.998%) must be used as the carrier gas. Using nitrogen may reduce the sensitivity by a factor of eight fold, while the use of air may reduce the sensitivity thirty fold (Reference 1).
- 4.4.4 Water vapor may collect in the fluorescence detector cell, resulting in a degradation of the analytical signal or giving a false peak due to scattering of the excitation radiation. The use of a membrane drying tube is required to reduce quenching and to remove any water vapor from the transfer tubing that can contaminate the detector (Reference 1).

## 5.0 Safety

- 5.1 The toxicity or carcinogenicity of each chemical used in this method has not been precisely determined; however, each compound should be treated as a potential health hazard. Exposure to these compounds should be reduced to the lowest possible level.
  - 5.1.1 Chronic mercury exposure may cause kidney damage, muscle tremors, spasms, personality changes, depression, irritability and nervousness. Organo-mercurials may cause permanent brain damage. Because of the toxicological and physical properties of Hg, pure standards should be handled only by highly trained personnel thoroughly familiar with handling and cautionary procedures and the associated risks.
  - 5.1.2 It is recommended that the laboratory purchase a dilute standard solution of Hg. If primary solutions are prepared, they shall be prepared in a hood, and a NIOSH/MESA-approved toxic gas respirator shall be worn when high concentrations are handled.
- 5.2 This method does not address all safety issues associated with its use. The laboratory is responsible for maintaining a current awareness file of OSHA regulations for the safe handling of the chemicals specified in this method. OSHA rules require that a reference file of material safety data sheets (MSDSs) must be made available to all personnel involved in these analyses (29 CFR 1917.28, appendix E). It also is suggested that the laboratory perform personal hygiene monitoring of each analyst who uses this method and that the results of this monitoring be made available to the analyst. Personal hygiene monitoring should be performed using OSHA or NIOSH approved personal hygiene monitoring methods. Additional information on laboratory safety can be found in References 13-16. The references and bibliography at the end of Reference 16 are particularly comprehensive in dealing with the general subject of laboratory safety.
- 5.3 Samples suspected to contain concentrations of Hg at  $\mu\text{g/L}$  or higher levels are handled using essentially the same techniques employed in handling radioactive or infectious materials. Well-ventilated, controlled access laboratories are required. Assistance in evaluating the health hazards of particular laboratory conditions may be obtained from certain consulting laboratories and from State Departments of Health or Labor, many of which have an industrial health service. Each laboratory must develop a safety program for handling Hg.

- 5.3.1 Facility – When handling samples known or suspected of containing high concentrations of mercury, all operations (including removal of samples from sample containers, weighing, transferring, and mixing) should be performed in a glove box demonstrated to be leak-tight or in a fume hood demonstrated to have adequate airflow. Gross losses to the laboratory ventilation system must not be allowed. Handling of the dilute solutions normally used in analytical work presents no inhalation hazard except in an accident.
- 5.3.2 Protective equipment – Disposable plastic gloves, apron or lab coat, safety glasses or mask, and a glove box or fume hood adequate for radioactive work should be used. During analytical operations that may give rise to aerosols or dusts, personnel should wear respirators equipped with activated carbon filters.
- 5.3.3 Training – Workers must be trained in the proper method of removing contaminated gloves and clothing without contacting the exterior surfaces.
- 5.3.4 Personal hygiene – Hands and forearms should be washed thoroughly after each manipulation and before breaks (coffee, lunch, and shift).
- 5.3.5 Confinement – Isolated work areas posted with signs, segregated glassware and tools, and plastic absorbent paper on bench tops will aid in confining contamination.
- 5.3.6 Effluent vapors – The CVAFS effluent should pass through either a column of activated charcoal or a trap containing gold or sulfur to amalgamate or react mercury vapors.
- 5.3.7 Waste handling – Good technique includes minimizing contaminated waste. Plastic bag liners should be used in waste cans. Trash removers and other personnel must be trained in the safe handling of contaminated waste.
- 5.3.8 Decontamination
- 5.3.8.1 Decontamination of personnel – Use mild soap with plenty of scrubbing action.
- 5.3.8.2 Glassware, tools, and surfaces – Sulfur powder will react with mercury to produce mercuric sulfide, thereby eliminating the possible volatilization of Hg. Satisfactory cleaning may be accomplished by dusting a surface lightly with sulfur powder, then washing with any detergent and water.
- 5.3.9 Laundry – Clothing known to be contaminated should be collected in plastic bags. Persons that convey the bags and launder the clothing should be advised of the hazard and trained in proper handling. If the launderer knows of the potential problem, the clothing may be put into a washer without contact. The washer should be run through a cycle before being used again for other clothing.
- 5.3.10 Wipe tests – A useful method of determining cleanliness of work surfaces and tools is to wipe the surface with a piece of filter paper. Extraction and analysis by this method can achieve a limit of detection of less than 1 ng per wipe. Less than 0.1 µg per wipe indicates acceptable cleanliness; anything higher warrants further cleaning. More than 10 µg constitutes an acute hazard, requires prompt cleaning before further use of the equipment or work space, and indicates that unacceptable work practices have been employed.

---

## 6.0 Apparatus and Materials

---

*Disclaimer: The mention of trade names or commercial products in this method is for illustrative purposes only and does not constitute endorsement or recommendation for use by the Environmental Protection Agency. Equivalent performance may be achievable using apparatus, materials, or cleaning procedures other than those suggested here. The laboratory is responsible for demonstrating equivalent performance.*

---

### 6.1 Sampling equipment

6.1.1 Sample collection bottles – Fluoropolymer or glass, 125- to 1000-mL, with fluoropolymer or fluoropolymer-lined cap.

6.1.1.1 New bottles are cleaned by heating to 65-75 °C in 4N HCl for at least 48 h. The bottles are cooled, rinsed three times with reagent water, and filled with reagent water containing 1% HCl. These bottles are capped and placed in a clean oven at 60-70 °C overnight. After cooling, they are rinsed three more times with reagent water, filled with reagent water containing 0.4% (v/v) HCl, and placed in a mercury-free Class-100 clean bench until the outside surfaces are dry. The bottles are tightly capped (with a wrench), double-bagged in new polyethylene zip-type bags, and stored in wooden or plastic boxes until use. The bottles may be shipped to the sampling site containing dilute HCl solution (e.g., 0.04%), containing reagent water, or empty. See Section 6.2 for equipment needed for bottle and glassware cleaning.

6.1.1.2 Used bottles known not to have contained mercury at high (>100 ng/L) levels are cleaned as above, except for only 6–12 h in hot 4N HCl.

6.1.1.3 Bottle blanks must be analyzed as described in Section 9.2.4 to verify the effectiveness of the cleaning procedures.

6.1.1.4 As an alternative to cleaning by the laboratory, bottles may be purchased from a commercial supplier and each lot certified to be clean. Bottles from the lot must be tested as bottle blanks (Section 9.4.2) and demonstrated to be free of mercury at the ML of this method. If mercury is present above this level in any bottle, either the lot must be rejected or the bottles must be recleaned.

### 6.1.2 Filtration apparatus

6.1.2.1 Filter – 0.45- $\mu$ m, 15-mm diameter capsule filter (Gelman Supor 12175, or equivalent).

6.1.2.2 Peristaltic pump – 115-V AC., 12-V DC., internal battery, variable-speed, single-head (Cole-Parmer, portable, "Masterflex L/S," Catalog No. H-07570-10 drive with Quick Load pump head, Catalog No. H-07021-24, or equivalent).

6.1.2.3 Tubing – Styrene/ethylene/butylene/silicone (SEBS) resin for use with peristaltic pump, approximately 3/8-in ID by approximately 3 ft (Cole-Parmer size 18, Catalog No. G-06424-18), or approximately 1/4-in OD (Cole-Parmer size 17, Catalog No. G-06424-17, or equivalent). Tubing is cleaned by soaking in 5-10% HCl solution for 8–24 h, rinsing with reagent water in a clean bench in a clean room, and drying in the clean bench by purging with metal-free air or nitrogen.

After drying, the tubing is double-bagged in clear polyethylene bags, serialized with a unique number, and stored until use.

- 6.2 Equipment for bottle and glassware cleaning
  - 6.2.1 Vat, 100–200 L, high-density polyethylene (HDPE), half filled with 4N HCl in reagent water.
  - 6.2.2 Panel immersion heater, 500-W, all-fluoropolymer coated, 120 VAC (Cole-Parmer H-03053-04, or equivalent).

---

**Warning:** *Read instructions carefully!! The heater will maintain a steady state, without temperature feedback control, of 60–75°C in a vat of the size described. However, the equilibrium temperature will be higher (up to boiling) in a smaller vat. Also, the heater plate MUST be maintained in a vertical position, completely submerged and away from the vat walls to avoid melting the vat or burning out!*

---

- 6.2.3 Laboratory sink – In a Class-100 clean area, with high-flow reagent water (Section 7.1) for rinsing.
  - 6.2.4 Clean bench – Class-100, for drying rinsed bottles.
  - 6.2.5 Oven – Stainless steel, in Class-100 clean area, capable of maintaining  $\pm 5^\circ\text{C}$  in the 60–70°C temperature range.
- 6.3 Cold vapor atomic fluorescence spectrometer (CVAFS). The CVAFS system either may be purchased from a supplier or built in the laboratory from commercially available components.
    - 6.3.1 Commercially available CVAFS – Tekran (Toronto, ON) Model 2500 CVAFS; Brooks-Rand (Seattle, WA) Model III CVAFS; Leeman Labs (Hudson, NH) Hydra AF/Hydra AF Gold Plus; PS Analytical (Kent, UK) Millennium Merlin Systems; or equivalent.
    - 6.3.2 Custom-built CVAFS. Figure 1 shows the schematic diagram. The system consists of the following:
      - 6.3.2.1 Low-pressure 4-W mercury vapor lamp
      - 6.3.2.2 Far UV quartz flow-through fluorescence cell – 12 mm x 12 mm x 45 mm, with a 10-mm path length (NSG or Starna Cell, or equivalent).
      - 6.3.2.3 UV-visible photomultiplier (PMT) – Sensitive to  $< 230$  nm. This PMT is isolated from outside light with a 253.7-nm interference filter (Oriel Corp., Stamford, CT, or equivalent).
      - 6.3.2.4 Photometer and PMT power supply (Oriel Corp. or equivalent) to convert PMT output (nanoamp) to millivolts.
      - 6.3.2.5 Black anodized aluminum optical block – Holds fluorescence cell, PMT, and light source at perpendicular angles, and provides collimation of incident and fluorescent beams (Frontier Geosciences Inc., Seattle, WA, or equivalent).
      - 6.3.2.6 Flowmeter – With needle valve capable of stabilizing gas flow rate.

- 6.4 Analytical System – Semi-automated mercury atomic fluorescence analytical system (Figure 1). The system consists of the following:
- 6.4.1 Fluoropolymer fittings – Connections between components are made using 6.4-mm OD fluoropolymer tubing and fluoropolymer friction-fit or threaded tubing connectors. Connections between components requiring mobility are made with 3.2-mm OD fluoropolymer tubing because of its greater flexibility.
  - 6.4.2 Peristaltic pump and pump tubing – Three-channel peristaltic pump capable of flow rates up to 10 mL/min. Silicone pump tubing for the tin(II), reagent water flush and sample solutions. For the tin(II) solution: Watson-Marlow, Product Code 910, 0005-016, 0.5 mm ID, 1.6 mm wall thickness (w.t.), or equivalent. For the system blank and sample solutions: Watson-Marlow, Product Code 910, 0008-016, 0.8 mm ID, 1.6 mm w.t. or equivalent.
  - 6.4.3 Solenoid switching valve box – Dual, two-way valves activated by timed events.
  - 6.4.4 Argon gas regulator – Low-pressure regulator with flow controller. Used for maximum stability of gas flow rates through the analytical system.
  - 6.4.5 Gas liquid separator – Used to sparge argon gas through the flowing mixture of sample liquid and tin(II) solution to liberate the mercury vapor.
  - 6.4.6 Membrane dryer tube – Used for the removal of moisture from the argon gas carrier flow. Perma-Pure, Inc. (Model number MD-070-24F)
  - 6.4.7 Recorder – Any multi-range millivolt chart recorder or integrator with a range compatible with the CVAFS is acceptable. By using a two pen recorder with pen sensitivity offset by a factor of 10, the dynamic range of the system is extended to  $10^3$ .
- 6.5 Laboratory equipment
- 6.5.1 Pipettors – All-plastic, pneumatic, fixed-volume and variable pipettors in the range of 5  $\mu$ L to 2500  $\mu$ L.
  - 6.5.2 Analytical balance capable of accurately weighing to the nearest 0.001 g.
  - 6.5.3 Centrifuge vials – Polypropylene 50-mL conical vials with screw-cap lids, Falcon, Blue Max, Catalogue #2098 or equivalent.
  - 6.5.4 Mercury wipes – Merconwipes towelettes, EPS Chemical Inc., Fisher Catalogue #17-976-8 or equivalent.
  - 6.5.5 Muffle furnace – Not required if commercially available pre-mixed brominating solution is used. The muffle furnace is used to volatilize Hg contamination from potassium bromate and potassium bromide reagent. It is important that the furnace be Hg free and located in a clean, Hg-free laboratory. The furnace should be vented to a fume hood to avoid laboratory Hg contamination.
  - 6.5.6 Volumetric flasks – Clean, glass volumetric flasks at 100, 500, and 1000 mL.

---

## 7.0 Reagents and Standards

---

*Note: The quantities of reagents and the preparation procedures in this section are for illustrative purposes. Equivalent performance may be achievable using quantities of reagents and procedures other than those suggested here. The laboratory is responsible for demonstrating equivalent performance.*

---

- 7.1 Reagent water – 18-M $\Omega$  minimum, ultra-pure deionized water starting from a prepurified (distilled, reverse osmosis, etc.) source. Water should be monitored for Hg, especially after ion exchange beds are changed.
- 7.2 Air – It is very important that laboratory air be low in both particulate and gaseous mercury. Ideally, mercury work should be conducted in a laboratory with mercury-free paint on the walls. A source of air that is very low in Hg, should be brought directly into the Class-100 clean bench air intake. If this is not possible, air coming into the clean bench can be cleaned by placing a gold-coated cloth prefilter over the intake. Gold-coated cloth filter: Soak a 2-m<sup>2</sup> piece of cotton gauze in 500 mL of 2% gold chloride solution at pH 7. In a hood, add 100 mL of 30% NH<sub>2</sub>OH·HCl solution, and homogenize into the cloth with gloved hands. The material will turn black as colloidal gold is precipitated. Allow the mixture to set for several hours, then rinse with copious amounts of deionized water. Squeeze-dry the rinsed cloth, and spread flat on newspapers to air-dry. When dry, fold and place over the intake prefilter of the laminar flow hood.

---

*Caution: Great care should be taken to avoid contaminating the laboratory with gold dust. This could cause analytical interference if gold becomes incorporated into the samples or equipment. The gilding procedure should be done in a remote laboratory if at all possible.*

---

- 7.3 Argon Gas (Ar) – High-purity grade (99.998%), with two stage regulator or gas from liquid argon. Use of a gas purifier cartridge for removing mercury, oxygen and organic compounds is recommended.
- 7.4 Hydrochloric acid – Concentrated, trace-metal purified reagent-grade HCl containing less than 5 pg/mL Hg. The HCl should be analyzed for Hg before use.

---

*Note: In order to create bromine monochloride (BrCl) to fully oxidize substances in samples and standards, an aliquot of HCl solution and bromate/bromide solution (Section 7.6.4) must be added to all samples and standards (see, e.g., Section 11.1.4).*

---

### 7.5 Reagents

- 7.5.1 Hydroxylamine hydrochloride (NH<sub>2</sub>OH·HCl), CASRN 5470-11-1.
- 7.5.2 Mercuric chloride (HgCl<sub>2</sub>) CASRN 7487-94-7, 99.99% pure with assay.
- 7.5.3 Methyl mercury chloride (CH<sub>3</sub>HgCl), CASRN 115-09-3, 95% pure with assay.
- 7.5.4 Potassium bromate (KBrO<sub>3</sub>), CASRN 7758-01-2 – Volatilize trace mercury impurities by heating in a muffle furnace at 250°C for a minimum of 8 hours. The compound is then placed in a desiccator for cooling.



- 7.5.5 Potassium bromide (KBr) CASRN 7758-02-3 – Volatilize trace mercury impurities by heating in a muffle furnace at 250°C for a minimum of 8 hours. The compound is then placed in a desiccator for cooling.
- 7.5.6 Stannous chloride ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), CASRN 10025-69-1 – Assayed mercury level not exceeding 0.05 ppm.
- 7.5.7 Stock mercury standard – NIST-certified 10,000 ppm aqueous Hg solution (NIST-3133). This solution is stable at least until the NIST expiration date.
- 7.6 Reagent and Standards
- 7.6.1 Hydrochloric acid solution – Add concentrated HCl (Section 7.4) to reagent water in the ratio of 1:1 (v/v). Prepare 500 mL weekly, or as needed.
- 7.6.2 Hydroxylamine solution – Dissolve 12.0 g of  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 100 mL reagent water. Prepare weekly or as needed. This solution may be purified by the addition of 0.1 mL of  $\text{SnCl}_2$  solution and purging overnight at 500 mL/min with Hg-free Ar.
- 7.6.3 Stannous chloride solution, 2% (w/v) in 10% (v/v) HCl – Add 10 mL HCl (Section 7.4) to 400 mL of reagent water in a 1-L volumetric flask. To this solution, add 20.0 g stannous chloride (Section 7.5.6) and swirl until dissolved. Bring to 1 L with reagent water. To remove traces of Hg, purge the solution with argon at a flow rate of approximately 2 L/min for 30 minutes in a fume hood. Store tightly capped.
- 7.6.4 Bromate/bromide solution – In a fume hood, dissolve 2.78 g  $\text{KBrO}_3$  (Section 7.5.4) and 11.90 g KBr (Section 7.5.5) in 500 mL reagent water. Prepare weekly or as needed.

---

*Note: Formation of BrCl oxidizing agent is indicated by a pale yellow color when KBr/ $\text{KBrO}_3$  solution contacts HCl in samples, standards, and blanks. This color must persist throughout sample digestion, or additional reagent must be added. (See e.g., Sections 11.1.5 - 11.1.6).*

---

- 7.6.5 Secondary Hg standard – To approximately 0.5 L of reagent water (Section 7.1) in a clean 1-L Class A volumetric flask, add 0.100 mL stock mercury standard (Section 7.5.7), 5 mL bromate/bromide solution (Section 7.6.4), and 2.5 mL of HCl solution (Section 7.6.1). Bring to 1.0 L with reagent water. This solution contains 1.00  $\mu\text{g/mL}$  (1 ppm) Hg. Transfer the solution to a glass or fluoropolymer bottle and cap tightly. This solution is considered stable until the NIST expiration date.
- 7.6.6 Working Hg standard – To approximately 50 mL of reagent water (Section 7.1) in a clean 100-mL volumetric flask, add 1.00 mL of the secondary Hg standard (Section 7.6.5), 0.5 mL of bromate/bromide solution (Section 7.6.4), and 2.5 mL of HCl solution (Section 7.6.1). Bring to 100 mL with reagent water. This solution contains 10.0  $\text{ng/mL}$  Hg, and should be replaced monthly, or longer if extended stability is demonstrated.
- 7.6.7 IPR and OPR solution – To approximately 50 mL of reagent water (Section 7.1) in a clean 100-mL volumetric flask, add 0.100 mL of the working Hg standard solution (Section 7.6.6), 0.5 mL bromate/bromide solution (Section 7.6.4), and 2.5 mL of HCl solution (Section 7.4). Bring to 100 mL with reagent water. This solution contains 10.0  $\text{ng/L}$  (10 ppt) Hg. A more concentrated or dilute solution may be used for a commensurately higher or lower working range.

## 8.0 Sample Collection, Preservation, and Storage

- 8.1 Before samples are collected, consideration should be given to the type of data required (i.e., dissolved or total) so that appropriate preservation and pretreatment steps can be taken. An excess of KBr/KBrO<sub>3</sub> should be confirmed either visually (presence of a yellow color) or with starch iodide indicating paper, using a separate sample aliquot, prior to sample processing or direct analysis to ensure the sample has been properly preserved.
- 8.2 Samples are collected into rigorously cleaned fluoropolymer bottles with fluoropolymer or fluoropolymer-lined caps. Glass bottles may be used if Hg is the only target analyte. It is critical that the bottles have tightly sealed caps to avoid diffusion of atmospheric Hg through the threads (Reference 4). Polyethylene sample bottles must not be used (Reference 12).
- 8.3 Collect samples using procedures in the sampling guidance (Reference 7). These procedures are based on rigorous protocols for collection of samples for mercury (References 4 and 12).

---

*Note: Discrete samplers have been found to contaminate samples with Hg at the ng/L level. Therefore, great care should be exercised if this type of sampler is used. It may be necessary for the sampling team to use other means of sample collection if samples are found to be contaminated using the discrete sampler.*

---

- 8.4 Sample filtration – For dissolved Hg, samples are filtered through a 0.45- $\mu$ m capsule filter (Section 6.1.2.1) in a mercury-free clean area prior to preservation. If the sample is filtered, it must be accompanied by a blank that has been filtered under the same conditions. The sampling guidance (Reference 7) gives the filtering procedures.
- 8.5 Preservation – Samples are preserved by adding 5 mL/L of pretested 12 N HCl. If a sample also will be used for the determination of methyl mercury, it should be collected and preserved according to procedures in the method that will be used for determination of methyl mercury (e.g., HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution). Acid-preserved samples are stable for a period of 28 days.
- 8.5.1 Samples may be shipped to the laboratory unpreserved if they are collected in fluoropolymer or glass bottles and capped tightly. The samples must be acid-preserved within 48 h of collection. Samples for dissolved Hg must be filtered before preservation.
- 8.5.2 Samples that are acid-preserved may lose Hg to coagulated organic materials in the water or condensed on the bottle walls (Reference 13). The best approach is to add KBrO<sub>3</sub>/KBr directly to the sample bottle at least 24 hours before analysis. If other Hg species are to be analyzed, aliquots must be removed prior to addition of KBrO<sub>3</sub>/KBr. If KBrO<sub>3</sub>/KBr cannot be added directly to the sample bottle, the bottle must be shaken vigorously prior to sub-sampling.
- 8.5.3 Handling samples in the laboratory should be undertaken in a mercury-free clean bench, after rinsing the outside of the bottles with reagent water and drying in the clean hood.

---

*Note: Because of the potential for contamination, it is recommended that filtration and preservation of samples be performed in the clean room in the laboratory. However, if circumstances prevent overnight shipment of samples, samples should be filtered and preserved in a designated clean area in the field in accordance with the procedures given in Method 1669 (Reference 7). If filtered in the field, samples ideally should be filtered into the sample bottle.*

---

- 8.6 Storage – Sample bottles should be stored in clean (new) polyethylene bags until analysis.
- 8.7 Sample storage, preservation, and holding time requirements also are given at 40 CFR 136.3(e) Table II.

## 9.0 Quality Control

- 9.1 Each laboratory that uses this method is required to operate a formal quality assurance program (Reference 14). The minimum requirements of this program consist of an initial demonstration of laboratory capability, ongoing analysis of standards and blanks as a test of continued performance, and the analysis of matrix spikes (MS) and matrix spike duplicates (MSD) to assess accuracy and precision. Laboratory performance is compared to established performance criteria to determine that the results of analyses meet the performance characteristics of the method.
  - 9.1.1 Initial Demonstration of Performance – The laboratory shall make an initial demonstration of the ability to generate acceptable recovery and precision with this method.
    - 9.1.1.1 Method detection limit – To establish the ability to detect Hg, the laboratory shall achieve an MDL that is less than or equal to the MDL listed in Section 1.5 or one-third the regulatory compliance limit, whichever is greater. The MDL shall be determined according to the procedure at 40 CFR 136, appendix B using the apparatus, reagents, and standards used in this method. This MDL shall be used for determination of laboratory capability only, and should be determined when a new operator begins work or whenever, in the judgement of the laboratory, a change in instrument hardware or operating conditions would dictate reevaluation of capability.
    - 9.1.1.2 Initial demonstration of freedom from contamination – The analysis of low-level Hg concentrations require extreme care in minimizing the contamination during sample preparation prior to and including the analysis. Given the inherent skill and unique laboratory facilities required to control contamination at these concentrations, it is required that the laboratory initially demonstrate that the analytical system is free from contamination. This demonstration consists of analysis of a blank along with the precision and recovery samples (Section 9.1.1.3). The level of mercury in the blank shall be less than the ML specified in Section 1.5 of this method or, if the mercury measurements will be used for compliance monitoring, less than one-third the regulatory compliance limit, whichever is greater. If mercury is found in a blank above these levels, the source of contamination must be identified and corrected prior to the analysis of samples.
    - 9.1.1.3 Initial precision and recovery (IPR) – To establish the ability to generate acceptable precision and recovery, the laboratory shall perform the following operations:
      - 9.1.1.3.1 Analyze four replicates of the IPR solution (10 ng/L, Section 7.6.7) according to the procedure beginning in Section 11.

- 9.1.1.3.2 Using the results of the set of four analyses, compute the average percent recovery ( $\bar{X}$ ), and the standard deviation of the percent recovery ( $s$ ) for Hg.
- 9.1.1.3.3 Compare  $s$  and  $\bar{X}$  with the corresponding limits for initial precision and recovery in Table 2. If  $s$  and  $\bar{X}$  meet the acceptance criteria, system performance is acceptable and analysis of samples may begin. If, however,  $s$  exceeds the precision limit or  $\bar{X}$  falls outside the acceptance range, system performance is unacceptable. Correct the problem and repeat the test (Section 9.1.1.3).
- 9.1.2 Method modifications – In recognition of advances that are occurring in analytical technology, the laboratory is permitted certain options to improve results or lower the cost of measurements. These options include direct electronic data acquisition, calibration using gas-phase elemental Hg standards, changes in the gas-liquid separator or dryer tube design, or changes in the detector (i.e., CVAAS) when less sensitivity is acceptable or desired. Changes in the principle of the determinative technique, such as the use of colorimetry, are not allowed. If a technique other than the CVAFS technique specified in this method is used, that technique must have a specificity for mercury equal to or better than the specificity of the technique in this method.
- 9.1.2.1 Each time this method is modified, the laboratory is required to repeat the procedure in Section 9.1.1 to demonstrate that an MDL (40 CFR part 136, appendix B) less than or equal to one-third the regulatory compliance level or less than or equal to the MDL of this method, whichever is greater, can be achieved. If the change will affect calibration, the instrument must be recalibrated according to Section 10.
- 9.1.2.2 The laboratory is required to maintain records of modifications made to this method. These records include the following, at a minimum:
- 9.1.2.2.1 The names, titles, addresses, and telephone numbers of the analyst(s) who performed the analyses and modification, and the quality control officer who witnessed and will verify the analyses and modification
- 9.1.2.2.2 A narrative stating the reason(s) for the modification(s)
- 9.1.2.2.3 Results from all quality control (QC) tests comparing the modified method to this method, including the following:
- Calibration (Section 10)
  - Initial precision and recovery (Section 9.1.1.3)
  - Analysis of blanks (Section 9.2)
  - Matrix spike/matrix spike duplicate (Section 9.5)
  - Ongoing precision and recovery (Section 9.4)
  - Quality control sample (Section 9.3)
  - Method detection limit (Section 9.1.1.1)

9.1.2.2.4 Data that will allow an independent reviewer to validate each determination by tracking the instrument output to the final result. These data are to include the following:

- (a) Sample numbers and other identifiers
- (b) Processing dates
- (c) Analysis dates
- (d) Analysis sequence/run chronology
- (e) Sample weight or volume
- (f) Copies of logbooks, chart recorder, or other raw data
- (g) Calculations linking raw data to the results reported

9.2 Blanks – Blanks are critical to the reliable determination of Hg at low levels. The sections below give the minimum requirements for analysis of blanks. Analysis of additional blanks is recommended as necessary to pinpoint sources of contamination in, and external to, the laboratory.

9.2.1 Reagent blanks – The Hg concentration in reagent blanks must be determined on solutions of reagents by adding these reagents to reagent water in the same amounts at which they are added to a sample.

9.2.1.1 Reagent blanks are required when the batch of reagents are prepared, with verification in triplicate each month until a new batch of reagents is needed. Reagent blank analysis also is required with each set of 20 samples.

9.2.1.2 Analyze reagent water as though analyzing a sample. In order to evaluate the reagents as a potential source of contamination, the amount of reagent added to the reagent blank(s) must be the same as the amount of reagent added to the sample(s). Samples high in organic materials may require additional  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution.

9.2.1.3 The presence of Hg at a level greater than the ML indicates a problem with the reagent solution. The purging of reagent solutions, such as  $\text{SnCl}_2$  or  $\text{NH}_2\text{OH}$ , with mercury-free argon can reduce Hg to acceptable levels. Because the  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution cannot be purified, a new batch should be made from different reagents and should be tested for Hg levels if the level of Hg in the  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution is too high.

9.2.2 Field blanks – Field blanks are used to demonstrate that samples have not been contaminated by the sample collection and transport activities.

9.2.2.1 Analyze the field blank(s) shipped with each set of samples (samples collected from the same site at the same time). Analyze the blank immediately before analyzing the samples in the batch.

9.2.2.2 If Hg or any potentially interfering substance is found in the field blank at a concentration equal to or greater than the ML (Table 1), or greater than one-fifth the level in the associated samples, whichever is greater, results for associated samples may be the result of contamination and may not be reported or otherwise used for regulatory compliance purposes.

- 9.2.2.3 Alternatively, if a sufficient number of field blanks (three minimum) are collected, if the average concentration (of the multiple field blanks) plus two standard deviations is equal to or greater than the regulatory compliance limit, or equal to or greater than one-half of the level in the associated sample, results for associated samples may be the result of contamination and may not be reported or otherwise used for regulatory compliance purposes.
- 9.2.2.4 If contamination of the field blank(s) and associated samples is known or suspected, the laboratory should communicate this to the sampling team so that the source of contamination can be identified and corrective measures taken before the next sampling event.
- 9.2.3 Equipment blanks – Before any sampling equipment is used at a given site, the laboratory or cleaning facility is required to generate equipment blanks to demonstrate that the sampling equipment is free from contamination.
- 9.2.3.1 Equipment blanks are generated in the laboratory or at the equipment cleaning facility by processing reagent water through the sampling devices using the same procedures that are used in the field (see Sampling Method). Therefore, the “clean hands/dirty hands” technique used during field sampling should be followed when preparing equipment blanks at the laboratory or cleaning facility for low level mercury measurements. If grab samples are to be collected using any ancillary equipment, e.g., an extension pole or a dipper, an equipment blank is generated by submersing this equipment into the reagent water and analyzing the resulting reagent water collected.
- 9.2.3.2 The equipment blank must be analyzed using the procedures in this method. If mercury or any potentially interfering substance is detected in the blank at or above the level specified for the field blank (Section 9.2.2), the source of contamination or interference must be identified, and the problem corrected. The equipment must be demonstrated to be free from mercury and interferences before the equipment may be used in the field.
- 9.2.4 Bottle blanks – Bottles must be subjected to conditions of use to verify the effectiveness of the cleaning procedures. A representative set of sample bottles (Section 6.1.1) should be filled with reagent water acidified to pH <2 and allowed to stand for a minimum of 24 hours. At least 5% of the bottles from a given lot should be tested, and the time that the bottles are allowed to stand should be as close as possible to the actual time that the sample will be in contact with the bottle. After standing, the water must be analyzed for any signs of contamination. If a bottle shows contamination at or above the level specified for the field blank (Section 9.2.2), the problem must be identified, the cleaning procedures corrected or cleaning solutions changed, and all affected bottles re-cleaned.
- 9.3 Quality control sample (QCS) – The laboratory must obtain a QCS from a source different from the Hg source used to produce the standards used routinely in this method (Sections 7.5 and 7.6). The QCS should be analyzed as an independent check of system performance.
- 9.4 Ongoing precision and recovery (OPR) – To demonstrate that the analytical system is within the performance criteria of this method and that acceptable precision and recovery is being maintained within each analytical batch, the laboratory shall perform the following operations:

- 9.4.1 Analyze the OPR solution (10 ng/L, Section 7.6.7) prior to the analysis of each analytical batch, according to the procedure beginning in Section 11. An OPR also must be analyzed at the end of each analytical batch, or at the end of each 12-hour shift, whichever occurs first. Calculate the percent recovery for the OPR.
- 9.4.2 Compare the recovery with the limits for ongoing precision and recovery in Table 2. If the recovery is in the range specified, the analytical system is control and analysis of samples and blanks may proceed. If, however, the concentration is not in the specified range, the analytical process is not in control. Correct the problem and repeat the ongoing precision and recovery test. All reported results must be associated with an OPR that meets the Table 2 performance criteria at the beginning and end of each batch.
- 9.4.3 The laboratory should add results that pass the specification in Section 9.4.2 to IPR and previous OPR data and update QC charts to form a graphic representation of continued laboratory performance. The laboratory also should develop a statement of laboratory data quality by calculating the average percent recovery ( $R_a$ ) and the standard deviation of the percent recovery ( $s_r$ ). Express the accuracy as a recovery interval from  $R_a - 2s_r$  to  $R_a + 2s_r$ . For example, if  $R_a = 95\%$  and  $s_r = 5\%$ , the accuracy is 85–105%.
- 9.5 Matrix spike (MS) and matrix spike duplicate (MSD) – To assess the performance of the method on a given matrix, the laboratory must spike, in duplicate, a minimum of 10% of the samples collected from a given sampling site or, if for compliance monitoring, from a given discharge. Analysis of 20 samples would require two pairs of MS/MSD samples (four spiked samples total).
- 9.5.1 The concentration of the spike in the sample shall be determined as follows:
- 9.5.1.1 If, as in compliance monitoring, the concentration of Hg in the sample is being checked against a regulatory compliance limit, the spike level shall be at that limit, or at 1–5 times the background concentration of the sample (as determined in Section 9.5.2), whichever is greater.
- 9.5.1.2 If the concentration of Hg in a sample is not being checked against a limit, the spike shall be at 1–5 times the background concentration, or at 1–5 times the ML in Table 1, whichever is greater.
- 9.5.2 To determine the background concentration (B), analyze one sample aliquot from each set of 10 samples from each site or discharge according to the procedure in Section 11. If the expected background concentration is known from previous experience or other knowledge, the spiking level may be established *a priori*.
- 9.5.2.1 If necessary, prepare a standard solution to produce an appropriate level in the sample (Section 9.5.1).
- 9.5.2.2 Spike two additional sample aliquots with the spiking solution and analyze as described in Section 11 to determine the concentration after spiking (A).

9.5.3 Calculate the percent recovery (R) in each aliquot using the following equation:

$$R = 100 \frac{(A - B)}{T}$$

where:

- A = measured concentration of the analyte after spiking
- B = measured concentration (background) of the analyte before spiking
- T = true concentration of the spike
- R = recovery (%)

9.5.4 Compare the percent recovery (R) with the QC acceptance criteria in Table 2.

9.5.4.1 If results of the MS/MSD are similar and fail the acceptance criteria, and recovery for the OPR standard (Section 9.4) for the analytical batch is within the acceptance criteria in Table 2, then an interference is present and the results may not be reported or otherwise used for permitting or regulatory compliance purposes. If the interference can be attributed to sampling, the site or discharge should be resampled. If the interference can be attributed to a method deficiency, the laboratory must modify the method, repeat the test required in Section 9.1.1, and repeat analysis of the sample and MS/MSD. See Section 4 for information on interferences.

9.5.4.2 If the results of both the MS/MSD and the OPR test fall outside the acceptance criteria, the analytical system is judged to be out of control, and the results may not be reported or used for permitting or regulatory compliance purposes. The laboratory must identify and correct the problem and reanalyze all samples in the sample batch.

9.5.5 Relative percent difference between duplicates – Compute the relative percent difference (RPD) between the MS and MSD results according to the following equation using the concentrations found in the MS and MSD. Do not use the recoveries calculated in Section 9.5.3 for this calculation because the RPD is inflated when the background concentration is near the spike concentration.

$$RPD = 200 \times \frac{(|D1 - D2|)}{(D1 + D2)}$$

where:

- D<sub>1</sub> = concentration of Hg in the MS sample
- D<sub>2</sub> = concentration of Hg in the MSD sample

9.5.6 The RPD for the MS/MSD pair must not exceed the acceptance criterion in Table 2. If the criterion is not met, the system is judged to be out of control. The problem must be identified and corrected, and the MS/MSD and corresponding samples reanalyzed.

9.5.7 As part of the QC program for the laboratory, method precision and recovery for samples should be assessed and records maintained. After analyzing five samples in which the



recovery performance criteria in Table 2 have been met, compute the average percent recovery ( $R_a$ ) and the standard deviation of the percent recovery ( $s_r$ ). Express the accuracy assessment as a percent recovery interval from  $R_a - 2s_r$  to  $R_a + 2s_r$ . For example, if  $R_a = 90\%$  and  $s_r = 10\%$  for five analyses, the accuracy interval is expressed as 70–110%. Update the accuracy assessment regularly (e.g., after every five to ten new accuracy measurements).

- 9.6 The laboratory shall, on an ongoing basis, demonstrate through analysis of the quality control sample (QCS) and the ongoing precision and recovery (OPR) sample that the system is in control. Sections 9.3 and 9.4 describe these procedures, respectively.
- 9.7 The laboratory shall maintain records to define the quality of the data that are generated. Sections 9.4.3 and 9.5.7 describe the development of accuracy statements.
- 9.8 The determination of Hg in water is controlled by an analytical batch. An analytical batch is a set of samples oxidized with the same batch of reagents, and analyzed during the same 12-hour shift. A batch may be from 1 to as many as 20 samples. Each batch must be accompanied by at least one reagent blank (Section 9.2.1), an OPR sample, and a QCS. In addition, there must be at least one MS and one MSD sample for every 10 samples (a frequency of 10%).
- 9.9 Depending on specific program requirements, the laboratory may be required to analyze field duplicates to assess the precision and accuracy of the sampling, sample transportation, and storage techniques. The relative percent difference (RPD) between field duplicates should be less than 20%. If the RPD of the field duplicates exceeds 20%, the laboratory should communicate this to the sampling team so that the source of error can be identified and corrective measures taken before the next sampling event.

## 10.0 Calibration and Standardization

- 10.1 Calibration – Establish the operating conditions necessary to purge Hg from the gas-liquid separator and dryer tube and produce a clear detection peak. Further details for operating the analytical system are given in Section 11. The entire system is calibrated using standards traceable to NIST standard reference material, as follows:
- 10.1.1 The calibration must contain five or more non-zero standards. The lowest calibration standard must be at, or below, the minimum level (ML) of 5 ng/L.
- 10.1.2 Calibration standards are prepared by the addition of aliquots of the Hg working standard solution (Section 7.6.6) to 50-mL conical vials containing 25-30 mL reagent water. To each vial, add 20-30 mL reagent water followed by 5 mL (1:1) HCl (Section 7.6.1) and 1 mL KBr/KBrO<sub>3</sub> solution (Section 7.6.4). Except for the calibration blanks, dispense into each of 5 vials the following volumes of working standard solution (Section 7.6.6): 25.0 μL, 50.0 μL, 125.0 μL, 250.0 μL, 500.0 μL. Dilute each calibration standard and calibration blank to the 50-mL vial mark with reagent water, cap vials and invert to mix. The concentrations in these vials will be 5.0 ng/L, 10.0 ng/L, 25.0 ng/L, 50.0 ng/L and 100.0 ng/L respectively.
- 10.1.3 Cap all vials and allow the blanks and standards to oxidize for approximately 30 minutes.

- 
- 10.1.4 Remove caps and add 50  $\mu\text{L}$  of the hydroxylamine solution (Section 7.6.2) to each vial to eliminate the excess bromine. Recap and invert the vials once to mix and allow to stand until the yellow color disappears. Remove all caps and place vials into the analysis rack.
- 10.1.5 For each calibration standard, determine the peak height or area. Calculate the calibration factor ( $CF_x$ ) for Hg in each of the five standards using the following equation:
- 

$$CF_x = \frac{(A_x)}{(C_x)}$$

where:

- $A_x$  = peak height (or area) for Hg in the standard  
 $C_x$  = concentration of the standard analyzed in ng/L
- 

- 10.1.6 Calculate the mean calibration factor ( $CF_m$ ), the standard deviation of the calibration factor (SD), and the relative standard deviation (RSD) of the calibration factor, where  $RSD = 100 \times SD/CF_m$ .
- 10.1.7 If  $RSD \leq 15\%$ , calculate the recovery for the lowest standard (5.0 ng/L) using  $CF_m$ . If the  $RSD \leq 15\%$  and the recovery of the lowest standard is in the range of 75-125%, the calibration is acceptable and  $CF_m$  may be used to calculate the concentration of Hg in samples. If  $RSD > 15\%$ , or if the recovery of the lowest standard is not in the range of 75-125%, recalibrate the analytical system and repeat the test.
- 10.1.8 Determine the concentration in at least two calibration blanks using the equation 4 in Section 12.2. If either calibration blank has a concentration of Hg greater than the ML, the analytical system and reagents should be checked for contamination, the problem remediated, and the system recalibrated.
- 10.2 Ongoing precision and recovery (OPR)
- 10.2.1 Perform the ongoing precision and recovery test (Section 9.4) to verify calibration prior to and after analysis of samples in each analytical batch.
- 10.2.2 The CF for the OPR must fall within  $\pm 15\%$  of  $CF_m$ .
- 10.2.3 If the CF is not within this range, calibration has not been verified. In this event prepare and analyze a new IPR/OPR solution (Section 7.6.7) and repeat the test (Section 10.2.1). If calibration is not verified (Section 10.2.2), recalibrate the system (Section 10.1). All analyses must be run on a system that has met the calibration criteria (Section 10.1.7) or on which calibration has been verified (Section 10.2).

---

## 11.0 Procedure

---

*Note: The following procedures for analysis of samples are provided as guidelines. Laboratories may find it necessary to optimize the procedures, such as drying time or gas flow rates, for the laboratory's specific instrumental set-up.*

---

### 11.1 Sample Preparation

- 11.1.1 The following procedure should be conducted within a Class-100 clean hood, glove box (dry box), or glove bag to prevent contamination of reagents, samples, and equipment. Reagents should be stored within the clean hood, glove box, or glove bag until use.
- 11.1.2 Transfer samples to a Class-100 clean fume hood or a disposable glove bag filled with argon. Care should be taken to isolate samples from reagents and other solutions. Label sample vials and corresponding lids to assure that vials and caps are not interchanged.
- 11.1.3 For determination of dissolved mercury using samples not filtered or preserved during sampling or upon receipt by the laboratory, use a disposable syringe with an attached 0.45- $\mu\text{m}$  filter. Remove the syringe plunger and pour the sample into the syringe to overflowing. Replace the plunger and press the sample through the filter into the corresponding sample vial, filling to the 50-mL mark.
- 11.1.4 Prepare the conical vials for sample digestion by adding an appropriate volume of HCl solution (Section 7.6.1) and  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution (Section 7.6.4) to each vial. For clear water and filtered samples, add 0.25 mL of  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution; for brown or turbid samples, add 0.5 mL of  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  solution.

---

*Note: Formation of the BrCl oxidizing agent is indicated by a pale yellow color when  $\text{KBr}/\text{KBrO}_3$  solution contacts HCl in samples, standards, and blanks. This color must persist throughout sample digestion, or additional reagent must be added. (See e.g., Sections 11.1.5 - 11.1.6).*

---

- 11.1.5 Transfer samples to corresponding vials and fill to the 50-mL mark. Immediately cap the vials, invert, and check each for a complete seal. Discard any leaking vials, and reprocess those samples. Allow samples to digest for at least 30 minutes. If the yellow color disappears because of consumption by organic matter or sulfides, more  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  and HCl solution should be added until a permanent yellow color is obtained.
- 11.1.6 Some highly organic matrices, such as sewage effluent, will require high levels of  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  and HCl solution (i.e., 5 mL/100 mL of sample) and longer oxidation times or elevated temperatures (i.e., place sealed bottles in an oven or a water bath at 50 °C for 6 hours). The amount of reagent added to the reagent blank must be the same as the amount added to the sample (see Section 9.2.1.2) and therefore separate reagent blanks may be required for such highly organic matrices. The oxidation must be continued until it is complete. Complete oxidation can be determined either by observation of a permanent yellow color remaining in the sample or the use of starch iodide indicating paper to test for residual free oxidizer.
- 11.1.7 After oxidation is complete, remove each vial cap and add 50  $\mu\text{L}$  of hydroxylamine solution (Section 7.6.2) to eliminate excess bromine. Recap and invert once to mix. Allow to stand for a few seconds. The yellow color will disappear, indicating the destruction of the  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$ . Allow the sample to react for 5 minutes with periodic

---

swirling to be sure that no traces of halogens remain. Remove all caps and place vials into the analysis rack.

- 11.2 Instrument set up and operation – The automated mercury analytical system is usually configured as shown in Figure 1.
- 11.2.1 Initiate operation of the atomic fluorescence instrument and data collection system. Follow the instrument manufacturer’s recommendations for settings, as the setting may vary between manufacturers and upgrades. Typical instrument settings for the PSA Automated Mercury Analyzer are listed in Table 3.
- 11.2.2 Adjust the gain on the detector to produce a peak height of 35% full scale for 50 ng/L Hg.
- 11.2.3 Allow sufficient time for the system to equilibrate before beginning sample analysis. It is recommended that this time be coordinated with the completion of sample oxidation and the addition of hydroxylamine hydrochloride solution (Section 11.1.7).
- 11.3 Sample analysis
- 11.3.1 After instrument calibration and before sample analysis, at least two reagent blanks must be analyzed (Section 10.1.7). If the reagent blank contains Hg at greater than the MDL listed in Section 1.5 of this method, blank control has not been demonstrated, and the source of contamination must be identified and corrected.
- 11.3.2 If an autosampler is used, set up a reagent water wash solution, or place a vial containing reagent water between each vial to be analyzed. The purpose of this solution is to wash mercury from the sample probe and the sample tubing.
- 11.3.3 If the analytical system is operated manually, the sample line should be inserted into a reagent water wash solution between analysis of samples. Insert the sample tubing or sample probe at the time the “delay” cycle starts, and withdraw when the “analysis” cycle ends. During the “memory” cycle, return the sample tubing or probe to the wash solution. Repeat this operation until all samples have been analyzed.
- 11.3.4 Any sample indicating a Hg concentration greater than 100 ng/L must be diluted and re-analyzed. *Do not dilute the digested sample.* Instead, dilute the original sample with reagent water to bring the concentration within the calibration range.

## 12.0 Data Analysis and Calculations

- 12.1 Measure the peak height or area for each sample.
- 12.2 Calculate the concentration of Hg in ng/L (parts-per-trillion; ppt) in each sample according to the following equation:

$$[Hg] \text{ (ng/L)} = \frac{A_s}{CF_m} \times \frac{V_{std}}{V_{sample}}$$

where:

- s = peak height (or area) for Hg in the sample
- CF<sub>m</sub> = mean calibration factor (Section 10.1.6)
- V<sub>std</sub> = volume (mL) of reagent water used to prepare the standard minus the volume (mL) of reagent used in the standard (Section 10.1.2)
- V<sub>sample</sub> = volume (mL) of sample minus the volume (mL) of reagent used in the sample (Section 11.1.4)

- 12.3 To determine the concentration of Hg in the reagent blank, use the equation in Section 12.2 and substitute the peak height or area resulting from the reagent blank for A<sub>s</sub>. To determine the amount of Hg in the reagent blank that may have been introduced into a sample (C<sub>RB</sub>), correct the concentration of Hg in the reagent blank for the volume of KBrO<sub>3</sub>/KBr solution used for the particular sample (Section 11.1) using the following equation:

$$C_{RB} = \frac{V_{BS}}{V_{BRB}}$$

where:

- V<sub>BS</sub> = volume of KBrO<sub>3</sub>/KBr solution used in the sample (Section 11.1.4)
- V<sub>BRB</sub> = volume of KBrO<sub>3</sub>/KBr solution used in the reagent blank (Section 9.2.1.2)

## 12.4 Reporting

- 12.4.1 Report results for Hg at or above the ML, in ng/L to three significant figures. Report results for Hg in samples below the ML as <5.0 ng/L, or as required by the regulatory authority, or in the permit. Report results for Hg in reagent blanks and field blanks at or above the ML, in ng/L to three significant figures. Report results for Hg in reagent blanks or field blanks below the ML but at or above the MDL to two significant figures. Report results for Hg not detected in reagent blanks or field blanks as < 1.8 ng/L, or as required by the regulatory authority or in the permit.
- 12.4.2 Report results for Hg in samples, reagent blanks and field blanks separately. If blank correction is requested or required, subtract the concentration of Hg in either the reagent blank or the field blank from the concentration of Hg in the sample to obtain the net sample Hg concentration, and report the corrected result in addition to reporting the separate sample, field blank, and reagent blank results.

- 12.4.3 Results from tests performed with an analytical system that is not in control must not be reported or otherwise used for permitting or regulatory compliance purposes, but do not relieve a discharger or permittee of reporting timely results.

## 13.0 Method Performance

- 13.1 This method was tested in three laboratories using reagent water, freshwater, marine water, marsh water and effluent, and in an interlaboratory validation study (Reference 19) involving eight laboratories using reagent water, marine water, freshwater, and effluent. The quality control acceptance criteria listed in Table 2 and the MDL given in Section 1.5 and Table 1 were determined from data gathered in these studies.
- 13.2 Precision and recovery data for reagent water, freshwater, marine water, and effluents are given in Table 4.

## 14.0 Pollution Prevention

- 14.1 Pollution prevention encompasses any technique that reduces or eliminates the quantity or toxicity of waste at the point of generation. Many opportunities for pollution prevention exist in laboratory operation. EPA has established a preferred hierarchy of environmental management techniques that places pollution prevention as the management option of first choice. Whenever feasible, laboratory personnel should use pollution prevention techniques to address waste generation. When wastes cannot be reduced feasibly at the source, the Agency recommends recycling as the next best option. The acids used in this method should be reused as practicable by purifying by electrochemical techniques. The only other chemicals used in this method are the neat materials used in preparing standards. These standards are used in extremely small amounts and pose little threat to the environment when managed properly. Standards should be prepared in volumes consistent with laboratory use to minimize the disposal of excess volumes of expired standards.
- 14.2 For information about pollution prevention that may be applied to laboratories and research institutions, consult *Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction*, available from the American Chemical Society's Department of Governmental Relations and Science Policy, 1155 16th Street NW, Washington, DC 20036, 202/872-4477.

## 15.0 Waste Management

- 15.1 The laboratory is responsible for complying with all Federal, State, and local regulations governing waste management, particularly hazardous waste identification rules and land disposal restrictions, and for protecting the air, water, and land by minimizing and controlling all releases from fume hoods and bench operations. Compliance with all sewage discharge permits and regulations is also required. An overview of requirements can be found in *Environmental Management Guide for Small Laboratories* (EPA 233-B-98-001).
- 15.2 Acids, samples at pH <2, and reagent solutions must be neutralized before being disposed of, or must be handled as hazardous waste.
- 15.3 For further information on waste management, consult *The Waste Management Manual for Laboratory Personnel* and *Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste*

*Reduction*, both available from the American Chemical Society's Department of Government Relations and Science Policy, 1155 16th Street NW, Washington, DC 20036.

## 16.0 References

1. Method 245.7, Revision 1.1: "Determination of Ultra-Trace Level (ng Hg/L) Total Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry", U.S. EPA, National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, Office of Research and Development, May 1996.
2. Fitzgerald, W.F.; Gill, G.A. "Sub-Nanogram Determination of Mercury by Two-Stage Gold Amalgamation and Gas Phase Detection Applied to Atmospheric Analysis," *Anal. Chem.* 1979, *15*, 1714.
3. Bloom, N.S.; Crecelius, E.A. "Determination of Mercury in Sea water at Subnanogram per Liter Levels," *Mar. Chem.* 1983, *14*, 49.
4. Gill, G.A.; Fitzgerald, W.F. "Mercury Sampling of Open Ocean Waters at the Picogram Level," *Deep Sea Res* 1985, *32*, 287.
5. Bloom, N.S.; Fitzgerald, W.F. "Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low-Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapor Atomic Fluorescence Detection," *Anal. Chim. Acta.* 1988, *208*, 151.
6. Method 1631E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and CVAFS, U.S. EPA Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division, September 2002.
7. Method 1669, "Method for Sampling Ambient Water for Determination of Metals at EPA Ambient Criteria Levels," U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street SW, Washington, DC 20460, April 1995 with January 1996 revisions.
8. Guidance on Establishing Trace Metal Clean Rooms in Existing Facilities, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street SW, Washington, DC 20460, January 1996, EPA 821-B-96-001.
9. Trace Metal Cleanroom, prepared by Research Triangle Institute for U.S. Environmental Protection Agency, 26 W. Martin Luther King Dr., Cincinnati, OH 45268, RTI/6302/04-02 F.
10. Guidance on the Documentation and Evaluation of Trace Metals Data Collected for Clean Water Act Compliance Monitoring, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street SW, Washington, DC 20460, July 1996, EPA 821-B-96-004.
11. Bloom, N.S. "Ultra-Clean Sampling, Storage, and Analytical Strategies for the Accurate Determination of Trace Metals in Natural Waters." Proceeding of the 16th Annual EPA Conference on the Analysis of Pollutants in the Environment, Norfolk, VA, May 5, 1993. EPA 821-R-94-001.
12. Bloom, N.S. "Trace Metals & Ultra-Clean Sample Handling," *Environ. Lab.* 1995, *7*, 20.

13. "Working with Carcinogens," Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service. Centers for Disease Control. NIOSH Publication 77-206, Aug. 1977, NTIS PB-277256.
14. "OSHA Safety and Health Standards, General Industry," OSHA 2206, 29 CFR 1910.
15. "Safety in Academic Chemistry Laboratories," ACS Committee on Chemical Safety, 1979.
16. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th ed. and later revisions, American Public Health Association, 1015 15th Street NW, Washington, DC 20005. 1-35: Section 1090 (Safety), 1992.
17. Bloom, N.S. "Influence of Analytical Conditions on the Observed 'Reactive Mercury,' Concentrations in Natural Fresh Waters." In *Mercury as a Global Pollutant*; Huckabee, J. and Watras, C.J., Eds.; Lewis Publishers, Ann Arbor, MI: 1994.
18. "Handbook of Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories," U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH 45268, EPA-600/4-79-019, March 1979.
19. Results of the Interlaboratory Validation Study of EPA Method 245.7, US Environmental Protection Agency, March 2002.

## 17.0 Glossary

The definitions and purposes below are specific to this method, but have been conformed to common usage as much as possible.

- 17.1 **Ambient Water** – Waters in the natural environment (e.g., rivers, lakes, streams, and other receiving waters), as opposed to effluent discharges.
- 17.2 **Analytical Batch** – A batch of up to 20 samples that are oxidized with the same batch of reagents and analyzed during the same 12-hour shift. Each analytical batch must also include at least one reagent blank, an OPR, and a QCS. In addition, MS/MSD samples must be prepared at a frequency of 10% per analytical batch (one MS/MSD for every 10 samples).
- 17.3 **Equipment Blank** – Reagent water that has been processed through the sampling device at a laboratory or other equipment cleaning facility prior to shipment of the sampling equipment to the sampling site. The equipment blank is used to demonstrate that the sampling equipment is free from contamination prior to use. Where appropriate, the "clean hands/dirty hands" technique used during field sampling should be followed when preparing equipment blanks at the laboratory or cleaning facility.
- 17.4 **Field Blank** – Reagent water that has been transported to the sampling site and exposed to the same equipment and operations as a sample at the sampling site. The field blank is used to demonstrate that the sample has not been contaminated by the sampling and sample transport systems.
- 17.5 **Matrix Spike (MS) and Matrix Spike Duplicate (MSD)** – Aliquots of an environmental sample to which known quantities of the analyte(s) of interest is added in the laboratory. The MS and MSD are analyzed exactly like a sample. Their purpose is to quantify the bias and precision caused by the sample matrix. The background concentrations of the analytes in the sample matrix



- must be determined in a separate aliquot and the measured values in the MS and MSD corrected for these background concentrations.
- 17.6 **May** – This action, activity, or procedural step is allowed but not required.
- 17.7 **May not** – This action, activity, or procedural step is prohibited.
- 17.8 **Minimum Level (ML)** – The lowest level at which the entire analytical system must give a recognizable signal and acceptable calibration point for the analyte. It is equivalent to the concentration of the lowest calibration standard, assuming that all method-specified sample weights, volumes, and cleanup procedures have been employed.
- 17.9 **Must** – This action, activity, or procedural step is required.
- 17.10 **Quality Control Sample (QCS)** – A sample containing Hg at known concentrations. The QCS is obtained from a source external to the laboratory, or is prepared from a source of standards different from the source of the calibration standards. It is used as an independent check of instrument calibration.
- 17.11 **Reagent Blank** – Reagent blanks are used to determine the concentration of mercury in the reagent that are used to prepare and analyze the samples. In this method, reagent blanks are required when each batch of reagents are prepared (with verification in triplicate each month), and with each set of 20 samples.
- 17.12 **Reagent Water** – Water demonstrated to be free of mercury at the MDL of this method. It is prepared from 18 MΩ ultra-pure deionized water starting from a prepurified source. Reagent water is used to wash bottles, as trip and field blanks, and in the preparation of standards and reagents.
- 17.13 **Regulatory Compliance Limit** – A limit on the concentration or amount of a pollutant or contaminant specified in a nationwide standard, in a permit, or otherwise established by a regulatory authority.
- 17.14 **Shall** – This action, activity, or procedure is required.
- 17.15 **Should** – This action, activity, or procedure is suggested, but not required.
- 17.16 **Stock Solution** – A solution containing an analyte that is prepared from a reference material traceable to EPA, NIST, or a source that will attest to the purity and authenticity of the reference material.

## 18.0 Tables and Figures

**Table 1**  
**Lowest Ambient Water Quality Criterion for Mercury and**  
**the Method Detection Limit and Minimum Level of Quantitation for EPA Method 245.7**

	Lowest Water Quality Criterion <sup>1</sup>	Method Detection Limit <sup>2</sup>	Minimum Level <sup>3</sup>
Mercury (Hg)	1.3 ng/L	1.8 ng/L	5.0 ng/L

<sup>1</sup>The lowest water quality criterion is for the Great Lakes System (Table 4, 40 CFR 132). The lowest criterion that is applicable nationwide (e.g., outside of the Great Lakes) is 12 ng/L (40 CFR 131.36).

<sup>2</sup>Method detection limit (MDL 40 CFR 136, Appendix B)

<sup>3</sup>Minimum level (ML) of quantitation (see Glossary)

**Table 2**  
**Quality Control Acceptance Criteria for Performance Tests**

Performance Test	Acceptance Criterion		
	Recovery (%)	RSD (%)	RPD (%)
Initial Precision and Recovery (IPR)	78 - 108	16	—
Ongoing Precision and Recovery (OPR)	76 - 113	—	—
Matrix Spike/Matrix Spike Duplicate (MS/MSD)	63 - 111	—	18

**Table 3**  
**Example Fluorescence Instrument and Gas Flow Settings**

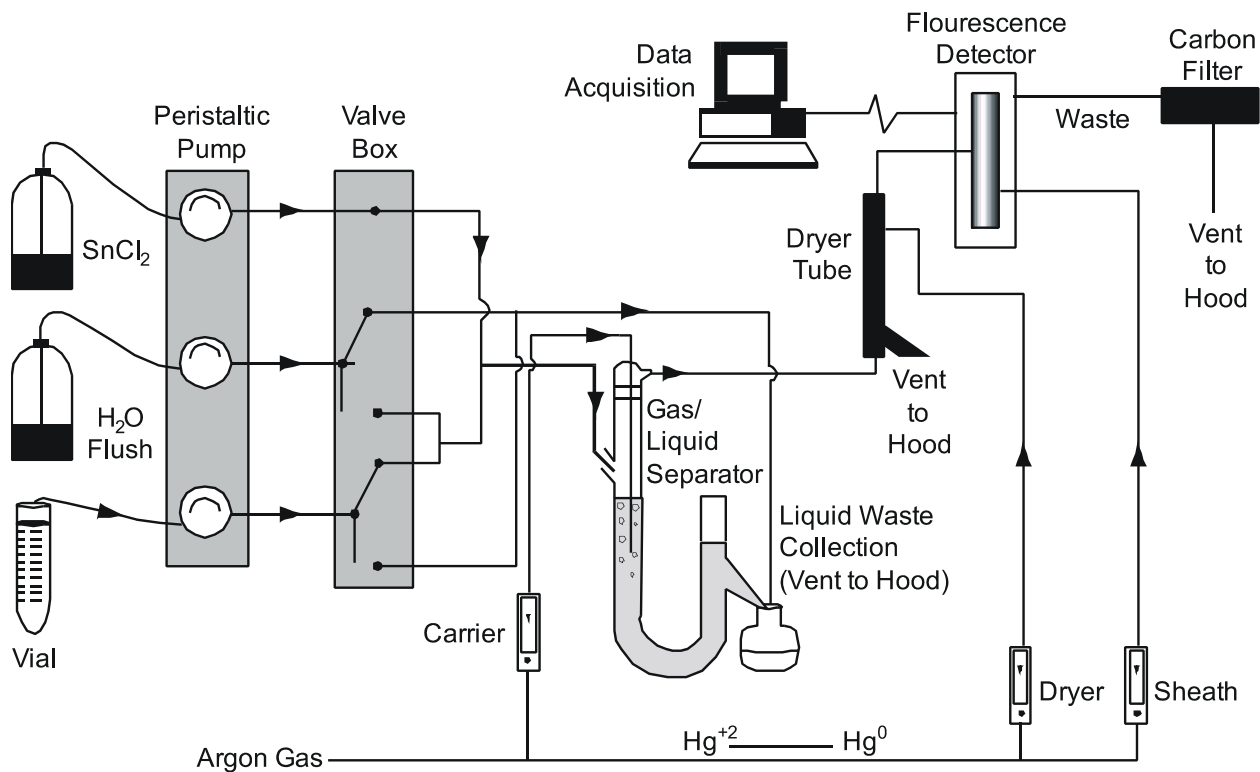
Instrument Parameter	Example Range of Settings PSA Merlin Series AFS
Delay Time	5 to 15 seconds
Rise Time	20 to 30 seconds
Analysis Time	30 seconds
Memory Time	60 seconds
<b>Argon Gas Control</b>	<b>Range of Settings</b>
Gas Regulator	20 to 30 psi
Carrier Flow	150 to 450 mL/minute
Drier Tube Flow	2.5 to 3.5 L/minute
Sheath Flow	150 to 250 mL/minute

**Table 4**  
**Precision and Recovery for Reagent Water, Fresh Water, Marine Water, and Effluent**

Matrix	Mean Recovery (%)	Precision (% RSD)
Reagent Water	87.6	17.2
Marine Water (Filtered)	86.5	20.1
Marine Water (Unfiltered)	84.6	12.9
Freshwater (Filtered)	70.5	27.4
Municipal Effluent (Filtered)	87.0	25.2
Municipal Effluent (Unfiltered)	79.9	24.0
Industrial Effluent (Filtered)	64.6	30.3
Industrial Effluent (Unfiltered)	57.1	28.7

Mean recoveries and RSDs are based on expected Hg concentrations in blind duplicate samples analyzed by laboratories during EPA's interlaboratory validation study (Reference 19).

**Figure 1: Automated Mercury Fluorescence System**



## **Anexo 3**

**MÉTODO EPA 245.7 (VALIDADO)**

**“DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA  
POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA  
ATÓMICA POR VAPOR FRÍO”**

## **Anexo 4**

**VALIDACIÓN DE EL MÉTODO “DETERMINACIÓN  
DE MERCURIO EN AGUA POR  
ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA  
ATÓMICA POR VAPOR FRÍO”  
BASADO EN EL MÉTODO EPA 245.7**

**METODO : EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR VAPOR FRIO**

**LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO**

Fecha	13/03/2010
1	0.0398
2	0.0488
3	0.0527
4	0.0381
5	0.0555
6	0.0756
7	0.0128
DS	0.019
LDM	0.1
Fecha	16/03/2010
1	0.0548
2	0.0327
3	0.0274
4	0.0503
5	0.0171
6	0.0574
7	0.0837
DS	0.022
LDM	0.1
Fecha	17/03/2010
1	0.0712
2	0.1323
3	0.0816
4	0.0731
5	0.0439
6	0.0752
7	0.1227
DS	0.03
LDM	0.10

Promedio-LDM	0.1	ppb
t student(al 99%) para n=7		3.14

El límite de Deteccion del método es de 0,1 ppb

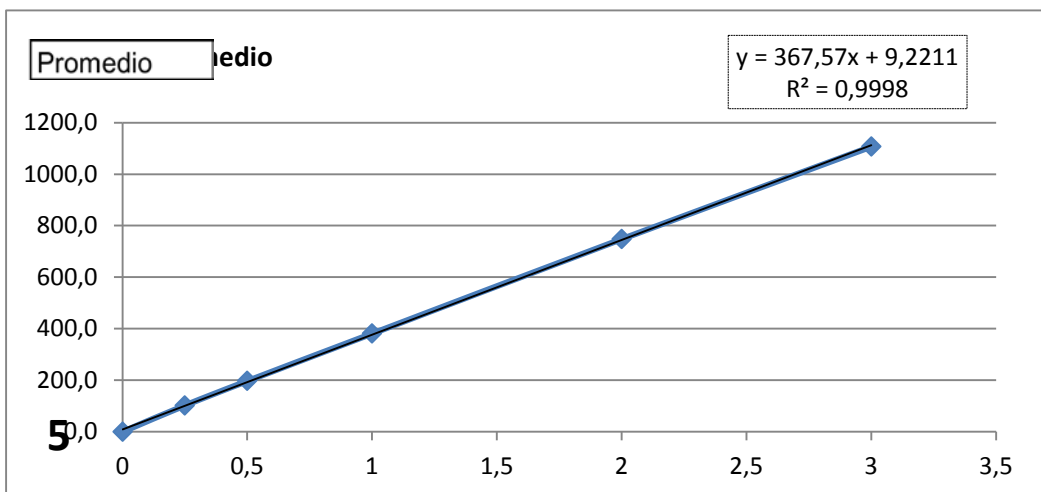
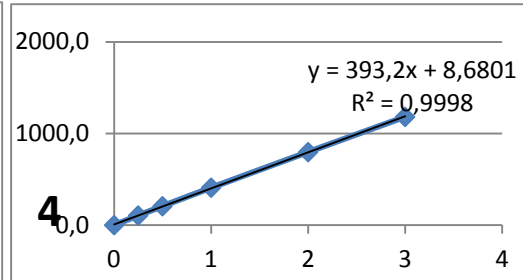
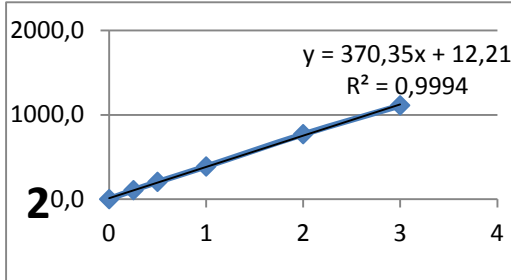
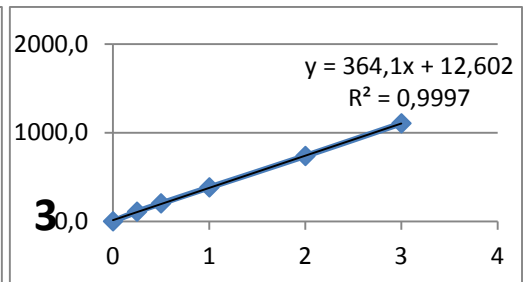
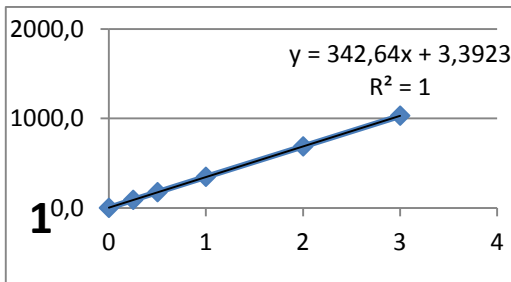
LC	0.1
----	-----

El límite de Cuantificación del método es de 0,1 ppb

**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR VAPOR FRIO**

**LINEALIDAD Y SENSIBILIDAD**

Hg					
Curva de Calibración					
Conc.	Altura de Pico				
	1	2	3	4	5
FECHA	100325	100326	100314	100322	Promedio
0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
0.25	89.873	108.667	104.492	106.775	102.45
0.5	176.209	201.728	202.723	208.382	197.26
1.0	347.918	381.635	386.439	409.160	381.29
2.0	688.677	736.692	768.609	798.839	748.20
3.0	1030.384	1104.404	1110.625	1182.859	1107.07



$Y = 9,2211 + 367,57X$
$R^2 = 0,9998$

1-Relacion entre X e Y	Si $r > 0,999$	$r_{exp} = 0,9999$
2-La relacion es Lineal	Si % <b>desviacion</b> < 5%	

y =	$367,57x + 9,2211$
a =	9.2211
b =	367.57

para 0,25 ppb	% desviacion	1.3
para 0,5 ppb	% desviacion	2.2
para 1,0 ppb	% desviacion	1.2
para 2,0 ppb	% desviacion	0.5
para 3,0 ppb	% desviacion	-0.4

Por lo tanto el método es lineal
----------------------------------

La sensibilidad es b :	367.57	Altura de pico/ug/L
------------------------	--------	---------------------

La Sensibilidad es denotada por la pendiente de la recta de calibracion siendo esta 365,57
--



**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR VAPOR FRIO**

**SELECTIVIDAD EN EL METODO EPA 245.7**

Adicion de 30 de Metales recuperacion de Mercurio

Fecha	100325
-------	--------

Nivel Bajo-ppb	0.2	% Recuperación Hg
1	0.2092	104.6
2	0.2170	108.5
3	0.1823	91.1
4	0.1856	92.8
5	0.1892	94.6
6	0.1871	93.6
7	0.1890	94.5
8	0.1932	96.6
9	0.2008	100.4
10	0.2032	101.6

Nivel Medio-ppb	1.0	% Recuperación Hg
1	1.0028	100.0
2	0.9852	98.2
3	0.9953	99.3
4	0.9974	99.5
5	1.0240	102.1
6	0.9933	99.0
7	0.9786	97.6
8	0.9778	97.5
9	1.0277	102.5
10	1.0094	100.7

Nivel Alto-ppb	2.5	% Recuperación Hg
1	2.4758	100.0
2	2.4991	100.9
3	2.5094	101.4
4	2.5102	101.4
5	2.5339	102.3
6	2.5260	102.0
7	2.5476	102.9
8	2.4924	100.7
9	2.5116	101.4
10	2.4872	100.5

Se adicionó 30 diferentes metales de concentraciones 500 ppb y se determina que el metodo es selectivo dando las recuperaciones de adicion de Hg entre 90-110 %

**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA  
POR  
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR  
VAPOR FRIO**

**RANGO DEL METODO**

FECHA 10/03/14-22-26

ppb	0.2	% Recuperacion	ppb	2.0	% Recuperacion
	0.1847	92.4		1.9665	98.3
	0.1877	93.9		1.9601	98.0
	0.2008	108.7		1.9744	100.4
	0.1992	106.1		1.9686	100.4
	0.1972	98.2		1.9927	100.9
	0.1961	98.4		2.0127	102.2
	0.1971	99.9		2.0078	100.8
	0.1977	100.8		2.0236	100.5
	0.2109	107.0		2.0370	101.5
	0.2099	106.2		2.0585	101.7
ppb	0.5	% Recuperacion	ppb	2.5	% Recuperacion
	0.5155	103.1		2.5503	102.0
	0.4869	97.4		2.5377	101.5
	0.4957	96.2		2.5477	99.9
	0.5015	103.0		2.5131	99.0
	0.5516	111.3		2.5182	98.8
	0.5037	100.4		2.5079	99.8
	0.5091	92.3		2.5107	99.7
	0.5004	99.4		2.5089	100.0
	0.4788	94.0		2.4726	98.5
	0.5351	106.9		2.4654	98.3
ppb	1.0	% Recuperacion	ppb	2.8	% Recuperacion
	1.0173	101.7		2.8192	100.7
	1.0091	100.9		2.8203	100.7
	1.0167	99.9		2.8472	101.0
	1.0182	100.9		2.8630	101.5
	1.0203	100.4		2.8586	100.4
	1.0225	100.4		2.8697	100.2
	1.0338	101.3		2.8752	100.6
	1.0405	101.8		2.8919	100.8
	0.9896	95.7		2.8977	100.8
	0.9963	95.7		2.8835	99.7
ppb	1.5	% Recuperacion			
	1.4881	99.2			
	1.4947	99.6			
	1.4576	98.0			
	1.5061	100.8			
	1.5046	103.2			
	1.5013	99.7			
	1.4875	98.9			
	1.5262	101.7			
	1.5898	106.9			
	1.5374	100.7			

**El rango de trabajo es establecido desde el Límite de cuantificación 0,1 ppb hasta 2,5 ppb según la tabla mostrada**

**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN  
AGUA POR ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCENCIA ATÓMICA  
POR VAPOR FRIO**

**PRECISION Y VERACIDAD DEL METODO**

FECHA	100314		
ppb	0.2	1.0	2.5
	0.1847	1.0173	2.5503
	0.1877	1.0091	2.5377
	0.2008	1.0167	2.5477
	0.1992	1.0182	2.5131
	0.1972	1.0203	2.5182
	0.1961	1.0225	2.5079
	0.1971	1.0338	2.5107
	0.1977	1.0405	2.5089
	0.2109	0.9896	2.4726
	0.2099	0.9963	2.4654
<b>X</b>	0.198	1.016	2.513
<b>S</b>	0.008	0.015	0.028
<b>n</b>	10	10	10
<b>(X)2</b>	0.039	1.033	6.316
<b>(S)2</b>	0.0001	0.00024	0.0008
<b>(n)2</b>	100	100	100
	0.2045	1.0117	2.5150
	0.2172	1.0055	2.5438
	0.1837	1.0225	2.5367
	0.1876	0.9889	2.5204
	0.1836	1.0218	2.5351
	0.1957	1.0150	2.4997
	0.1936	1.0234	2.5027
	0.1980	1.0266	2.5265
	0.2034	1.0364	2.4947
	0.2019	1.0309	2.4908
<b>X</b>	0.197	1.018	2.517
<b>S</b>	0.010	0.014	0.019
<b>n</b>	10	10	10
<b>(X)2</b>	0.039	1.037	6.333
<b>(S)2</b>	0.0001	0.00019	0.0004
<b>(n)2</b>	100	100	100
	0.2041	1.0567	2.5315
	0.2014	0.9834	2.5207
	0.1905	0.9999	2.5179
	0.1894	0.9896	2.5129
	0.1982	0.9919	2.4911
	0.2197	0.9727	2.5020
	0.2073	1.0315	2.5089
	0.2036	1.0009	2.5216
	0.2053	1.0064	2.4950
	0.2051	0.9972	2.5339
<b>X</b>	0.202	1.003	2.514
<b>S</b>	0.009	0.024	0.014
<b>n</b>	10	10	10
<b>(X)2</b>	0.041	1.006	6.318
<b>(S)2</b>	0.0001	0.00060	0.0002
<b>(n)2</b>	100	100	100

<b>PROMEDIO (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>0.199</b>	<b>1.013</b>	<b>2.514</b>
<b>Promedio S</b>	<b>0.009</b>	<b>0.018</b>	<b>0.021</b>
$\sum(x)$	0.597	3.038	7.543
$\sum(S)$	0.027	0.053	0.062
$\sum(n)$	30	30	30
$\sum(x^-)2$	0.119	3.076	18.967
$\sum(S)2$	0.0003	0.0010	0.0014
$\sum(n)2$	300	300	300
<b>T1</b>	5.975	30.377	75.433
<b>T2</b>	1.190	30.760	189.673
<b>T3</b>	30	30	30
<b>T4</b>	300	300	300
<b>T5</b>	0.002	0.009	0.012
<b>S<sup>2</sup>r</b>	0.0001	0.0003	0.0005
<b>S<sup>2</sup>L</b>	0.00001	0.00007	0.00000
<b>a</b>	0.0051	0.0416	0.0020
<b>b</b>	0.0000	0.0002	0.0000
<b>c</b>	0.45	0.45	0.45
<b>m</b>	0.1992	1.0126	2.5144
<b>Sr</b>	0.009	0.018	0.021
<b>S<sup>2</sup>R</b>	0.0001	0.0004	0.0005
<b>SR</b>	0.0096	0.0202	0.0214
<b>RSDR</b>	0.0483	0.0200	0.0085
<b>RSDr</b>	0.0460	0.0182	0.0085
<b>RSDR(%)</b>	4.83	2.00	0.85
<b>RSDr(%)</b>	4.60	1.82	0.85

**CRITERIO DE ACEPTACION DE LA PRECISION DE RESULTADOS**

<b>HORWITS</b>	<b>RSDR = <math>2^{(1-0.5\log c)}</math></b>		
<b>Prueba de</b>	<b>Ho</b>	<b>RSDR HORWITS &gt; RSDR CALCULADO</b>	<b>(se Acepta)</b>
<b>Hipotesis</b>	<b>H1</b>	<b>RSDR HORWITS &lt; RSDR CALCULADO</b>	<b>(se Rechaza)</b>

<b>PPB</b>	<b>0.2</b>	<b>1.0</b>	<b>2.5</b>
<b>C</b>	<b>0.0000002</b>	<b>0.0000010</b>	<b>0.0000025</b>
<b>Log( C )</b>	<b>-6.70</b>	<b>-6.00</b>	<b>-5.60</b>
<b>1-0.5*log( C )</b>	<b>4.349</b>	<b>4.000</b>	<b>3.801</b>
	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>RSDR HORWITS</b>	<b>20.39</b>	<b>16.00</b>	<b>13.94</b>
<b>RSDR(%)</b>	<b>4.83</b>	<b>2.00</b>	<b>0.85</b>
<b>Se Acepta?</b>	<b>Si</b>	<b>Si</b>	<b>Si</b>

**Conclusión: Se acepta la hipótesis nula (Ho) ya que el valor RSDR HORWITS es mayor que RSDR(%) por lo tanto los resultados son precisos**

<b>CRITERIO DE ACEPTACION DE LA VERACIDAD DE LOS RESULTADOS</b>		
<b>T de Student al 95% de Confianza (<math>\alpha = 0.05</math>)</b>		
Prueba de Hipótesis	Ho	Valor calculado=Valor Mat.Refer.
	H1	Valor calculado $\neq$ Valor Mat.Refer.
Tt > Tc Se acepta Ho	Tt = T de tabla	
Tt < Tc Se rechaza Ho	Tc = T calculado	
	<b>Tc = (m1-m2) / (S/ raiz n)</b>	
Donde :	m <sub>1</sub> =	promedio experimental
	m <sub>2</sub> =	promedio teórico

Raiz de n	1.73	1.73	1.73
<b>Tt (<math>\alpha = 0.05</math>, 2 gl)</b>	<b>3.182</b>	<b>3.182</b>	<b>3.182</b>
<b>T c</b>	<b>-0.2</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>
<b>¿Se Acepta?</b>	<b>Si</b>	<b>Si</b>	<b>Si</b>

**Conclusión: Se acepta la hipótesis nula (Ho) ya que el valor de tabla (Tt) es mayor que (Tc) por lo tanto los resultados son veraces**

**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA POR VAPOR FRIO**

**ROBUSTEZ DEL METODO**

FECHA 100324	Hg-0.5		
KBr/KBrO3	0.5	1.0	1.5
1	0.5097	0.4897	0.5100
2	0.5022	0.5054	0.5052
3	0.5266	0.4931	0.4967
4	0.5009	0.4895	0.4906
5	0.5309	0.4996	0.4916
6	0.5323	0.4936	0.5157
7	0.4979	0.5010	0.4930
8	0.4900	0.4832	0.5168
9	0.4782	0.5144	0.4925
10	0.4898	0.5193	0.5230

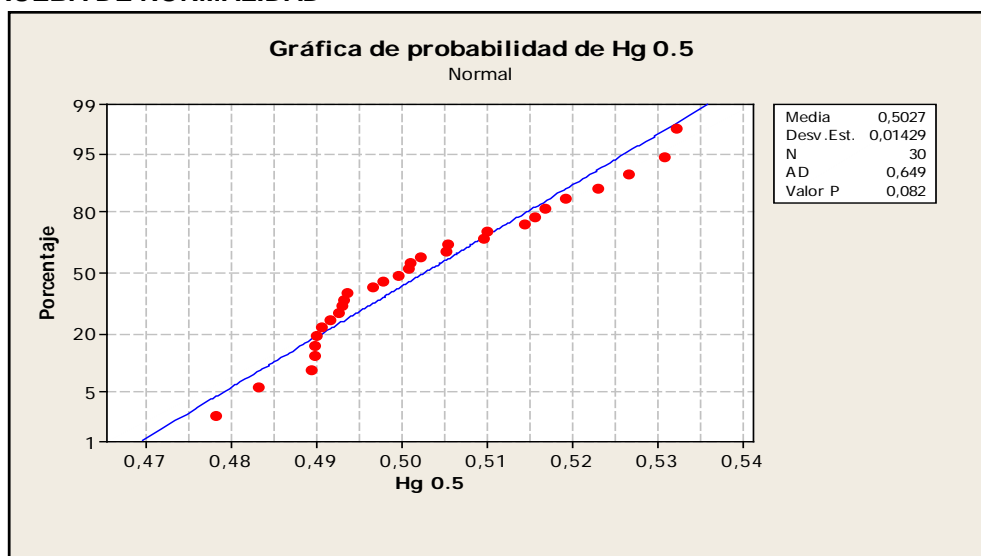
**Prueba de Normalidad**

Ho = Los resultados de Mercurio con 0.5 ml KBr/KBrO3 = 1.0 ml KBr/KBrO3 = 1.5 ml KBr/KBrO3  
 H1 = Los resultados de Mercurio con 0.5 ml KBr/KBrO3 ≠ 1.0 ml KBr/KBrO3 ≠ 1.5 ml KBr/KBrO3

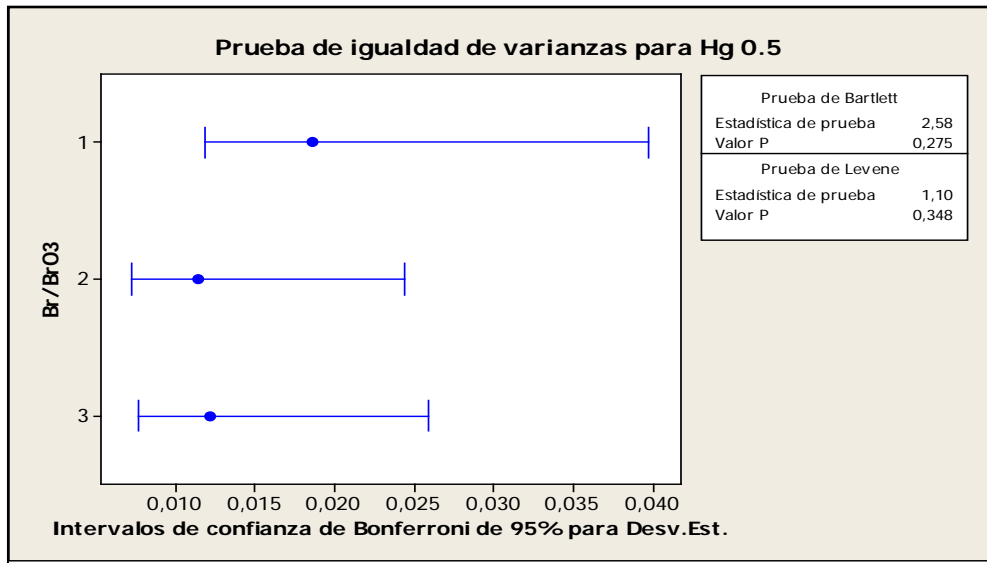
Si El P Value de ANOVA es > a 0.05 acepto Ho

Si El P Value de ANOVA es < a 0.05 rechazo Ho

**1-PRUEBA DE NORMALIDAD**



**2- PRUEBA DE PRECISION**



**3. ANALISIS DE VARIANZA**

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Br/BrO3	2	0,000251	0,000126	0,60	0,557
Error	27	0,005670	0,000210		
Total	29	0,005921			

S = 0,01449 R-cuad. = 4,25% R-cuad.(ajustado) = 0,00%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	Intervalo Inferior	Intervalo Superior
1	10	0,50585	0,01869	(-----*-----)	
2	10	0,49888	0,01148	(-----*-----)	
3	10	0,50351	0,01220	(-----*-----)	
				0,4900	0,4970 0,5040 0,5110

**Conclusiones: Se acepta Hipotesis nula (Ho) porque el Pvalues es > a 0.05 demostrando así que los resultados son similares al trabajar con KBr/KBrO3 en 0.5, 1.0 y 1.5 mL concluyendo el método es robusto.que**

**METODO: EPA 245.7 DETERMINACIÓN DE MERCURIO  
EN AGUA POR ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCENCIA ATÓMICA  
POR VAPOR FRIO**

**MATRIZ : AGUA POTABLE**

Fecha	100314	100325	100321	100316-22
<b>PPB</b>	<b>0.2</b>			
Nº de muestra \ Analistas	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
1	0.1847	0.2045	0.2041	0.2319
2	0.1877	0.2172	0.2014	0.2229
3	0.2008	0.1837	0.1905	0.2051
4	0.1992	0.1876	0.1894	0.1835
5	0.1972	0.1836	0.1982	0.2163
6	0.1961	0.1957	0.2197	0.2005
7	0.1971	0.2036	0.2073	0.1891
8	0.2177	0.2180	0.2236	0.1987
9	0.2109	0.2034	0.2153	0.2088
10	0.2099	0.2019	0.2051	0.2243
Promedio ( $X_1$ )	0.2001	0.1999	0.2054	0.2081
$S_1$	0.0102	0.0124	0.0115	0.0158
$n_1$	10	10	10	10
<b>PPB</b>	<b>1.0</b>			
1	1.0173	1.0117	1.0567	1.0063
2	1.0091	1.0055	0.9834	1.0106
3	1.0167	1.0225	0.9999	1.0139
4	1.0182	0.9889	0.9896	1.0201
5	1.0203	1.0218	0.9919	0.9747
6	1.0225	1.0150	0.9727	1.0278
7	1.0338	1.0234	1.0315	1.0337
8	1.0405	1.0266	1.0009	0.9868
9	0.9896	1.0364	1.0064	0.9995
10	0.9963	1.0309	0.9972	0.9372
Promedio ( $X_1$ )	1.0164	1.0183	1.0030	1.0011
Desviacion Estandar $S_1$	0.0153	0.0137	0.0244	0.0287
Numero de Datos $n_1$	10	10	10	10



PPB	2.5			
1	2.5503	2.5150	2.5315	2.5785
2	2.5377	2.5438	2.5207	2.5430
3	2.5477	2.5367	2.5179	2.5652
4	2.5131	2.5204	2.5129	2.5113
5	2.5182	2.5351	2.4911	2.4898
6	2.5079	2.4997	2.5020	2.4844
7	2.5107	2.5027	2.5089	2.5176
8	2.5089	2.5265	2.5216	2.4844
9	2.4726	2.4947	2.4950	2.5147
10	2.4654	2.4908	2.5339	2.5092
Promedio ( $X_1$ )	2.5132	2.5165	2.5136	2.5198
$S_1$	0.0282	0.0189	0.0144	0.0328
$n_1$	10	10	10	10

### Evaluación de Datos Atípicos -Grubbs

Ho : Los resultados no son atípicos	
H1 : Los resultados son atípicos	
Ho: $G \leq 5\%$ acepto Ho	
H1: $G \geq 1\%$ rechazo H1	
H2: $G \div 5\%$ y $1\%$ Rezagado	
<b>Valores Críticos de Grubbs</b>	
G (1%)	1.496
G (5%)	1.481

Rango	bajo	medio	alto
Promedio (X)	<b>0.203</b>	<b>1.010</b>	<b>2.516</b>
Desviación Estandar (S)	<b>0.004</b>	<b>0.009</b>	<b>0.003</b>
Numero de Grupos	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
Max	0.208	1.018	2.520
Min	0.200	1.001	2.513
G 5%	1.481	1.481	1.481
Grubbs (alto)	1.163	0.961	1.314
Grubbs (bajo)	0.860	0.969	0.832
<b>Conclusión</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>

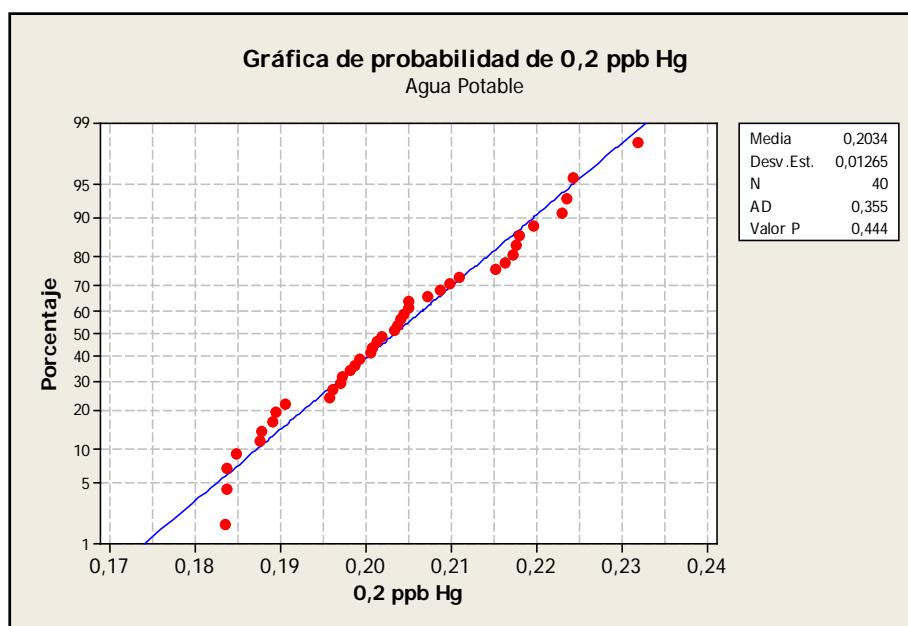
**Conclusión: Los resultados obtenidos en la prueba de Grubbs es menor que el valor teórico 5% por lo tanto los resultados no son atípicos**

## Prueba de Normalidad

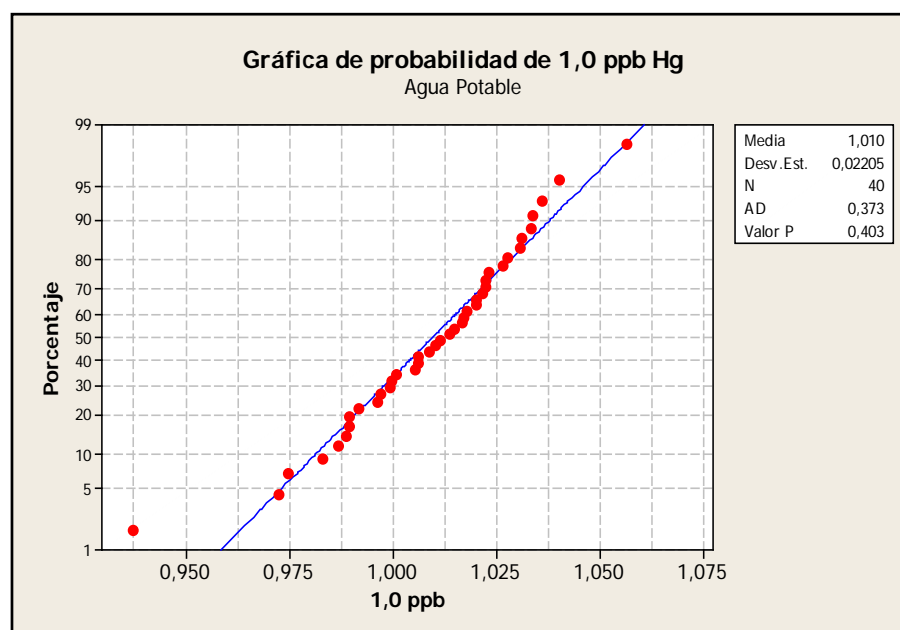
Ho = P Value es > a 0.05 acepto Ho

H1 = P Value es < a 0.05 rechazo Ho

### PRUEBA DE NORMALIDAD NIVEL BAJO

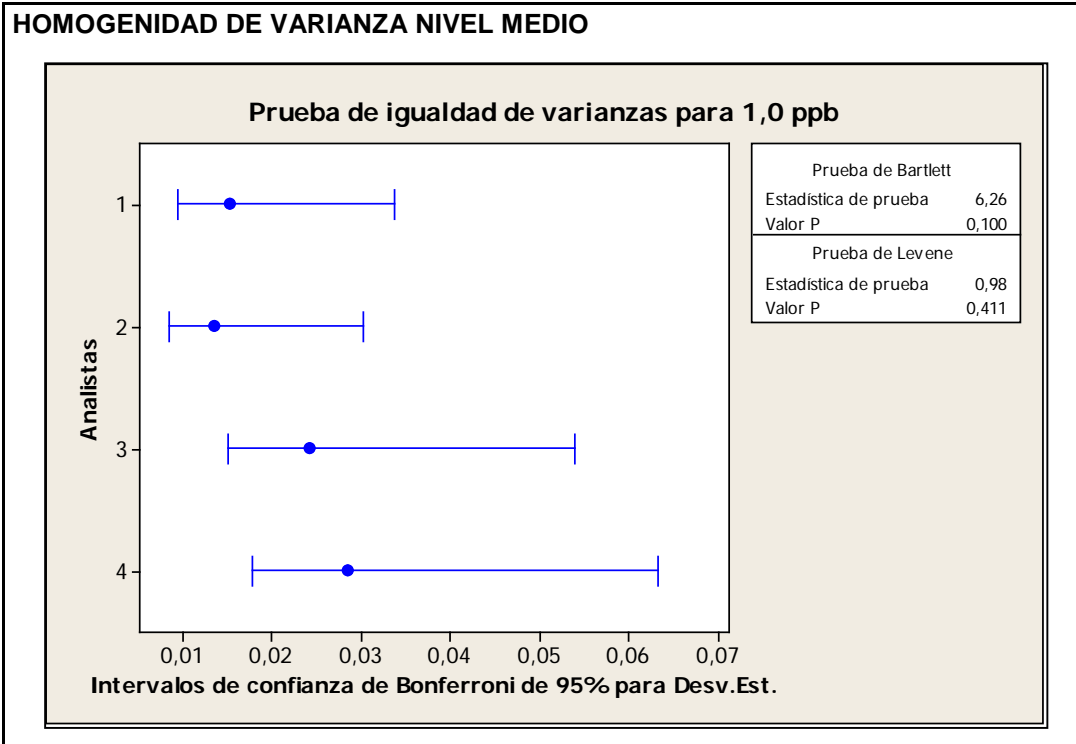


### PRUEBA DE NORMALIDAD NIVEL MEDIO



**Conclusión: A un nivel de confianza del 95% se observa que los datos tienen una distribución normal ya que P-value es mayor que 0,05**





### ANALISIS DE VARIANZA NIVEL MEDIO

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Analistas	3	0,002380	0,000793	1,72	0,180
Error	36	0,016574	0,000460		
Total	39	0,018954			

S = 0,02146   R-cuad. = 12,56%   R-cuad.(ajustado) = 5,27%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	-----+-----+-----+-----
1	10	1,0164	0,0153	(-----*-----)
2	10	1,0183	0,0137	(-----*-----)
3	10	1,0030	0,0244	(-----*-----)
4	10	1,0011	0,0287	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----  
0,996   1,008   1,020   1,032

Desv.Est. agrupada =  
0,0215

**Conclusión: A un nivel de confianza del 95%, se concluye que no existe diferencias entre los analistas que realizaron la prueba ya que P-value es > 0.05**

## Test de Consistencia de Datos h y k Mandel

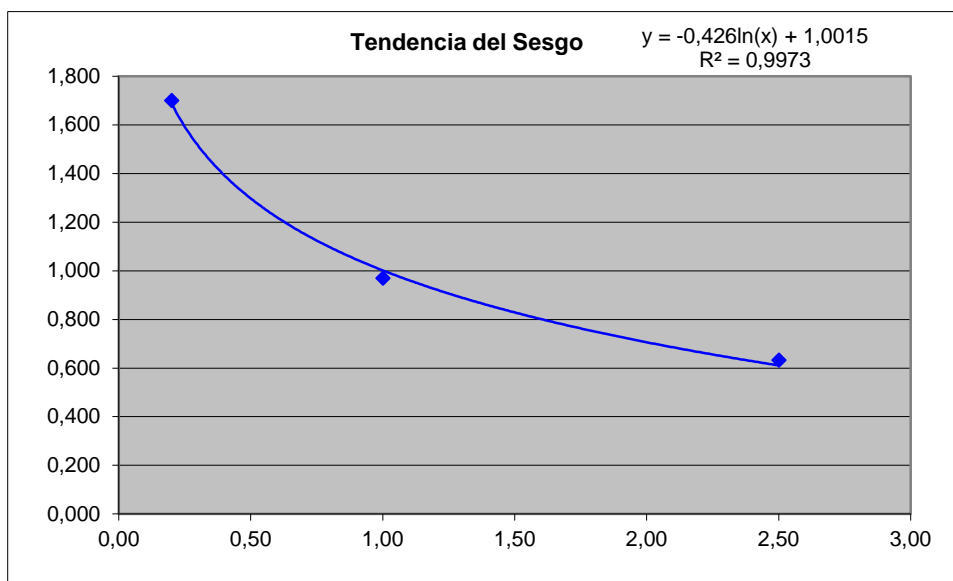
Ho = Los resultados de los Analistas son consistentes	
H1 = Los resultados de los Analistas no son consistentes	
Ho: $h \text{ y } k \leq 5\%$ acepto Ho	
H1: $h \text{ y } k > 1\%$ rechazo H1	
H2: $h \text{ y } k \div 5\%$ y $1\%$ Rezagado	
<b>Valores Criticos de Mandel (h)</b>	
h (1%)	1.49
h (5%)	1.42
<b>Valores Criticos de Mandel (k)</b>	
k (1%)	1.43
k (5%)	1.31

Nivel	Bajo	Medio	Alto
h $\frac{\bar{y}_i - \bar{y}}{\sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (y_i - \bar{y})^2}}$	0.8079	-0.7577	0.8316
<b>Conclusión</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>
k $\frac{S_i \times \sqrt{p}}{\sqrt{\sum_{i=1}^p S_i^2}}$	0.3209	0.4151	0.1245
<b>Conclusión</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>

**Conclusión:** En la prueba de h y k de Mandel los valores de h y k de los analistas no sobrepasan el valor teorico 5% por lo tanto los resultados son consistentes

## Determinación del Sesgo

Nivel	Bajo	Medio	Alto
Promedio ( $\bar{x}$ )	0.2034	1.0097	2.5158
Concentración de Estandar ( $\hat{x}$ )	0.20	1.00	2.50
Sesgo $ \hat{x} - \bar{x} $	0.0034	0.0097	0.0158
Sesgo Relativo $b_r = \frac{Sesgo * 100}{\hat{x}}$	1.699	0.969	0.632
% R	101.699	100.969	100.632



### Determinación de Repetibilidad

Nivel	Bajo			
PPB	0.2			
Analista	A	B	C	D
Varianza Muestral ( $s_i^2$ )	0.00011	0.00015	0.00013	0.00025
Número de ensayos	10	10	10	10
Desviación Estandar de Repetibilidad ( $S_r$ ) $S_r = \sqrt{\frac{\sum_i^p (n_i - 1) * s_i^2}{\sum_i^p (n_i - 1)}}$	<b>0.013</b>			
Desviación Estandar Relativa (RSD) $RSD = \frac{S_r * 100}{\hat{x}}$	<b>6.32</b>			

Nivel	Medio			
PPB	1			
Analista	A	B	C	D
Varianza Muestral ( $s_i^2$ )	0.0002	0.0002	0.0006	0.0008
Número de ensayos	10	10	10	10
Desviación Estandar de Repetibilidad ( $S_r$ ) $S_r = \sqrt{\frac{\sum_i^p (n_i - 1) * s_i^2}{\sum_i^p (n_i - 1)}}$	<b>0.021</b>			
Desviación Estandar Relativa (RSD) $RSD = \frac{S_r * 100}{\hat{x}}$	<b>2.15</b>			

Nivel	Alto			
PPB	2.5			
Analista	A	B	C	D
Varianza Muestral ( $s_i^2$ )	0.0008	0.0004	0.0002	0.0011
Número de ensayos	10	10	10	10
Desviación Estandar de Repetibilidad ( $S_r$ ) $S_r = \sqrt{\frac{\sum_i^p (n_i - 1) * s_i^2}{\sum_i^p (n_i - 1)}}$	<b>0.025</b>			
Desviación Estandar Relativa (RSD) $RSD = \frac{S_r * 100}{\hat{x}}$	<b>0.99</b>			

## Estadística de Precisión intermedia de los Resultados (Estadístico de Cochran)

Ho = Los resultados de los Analistas son precisos		
H1 = Los resultados de los Analistas no son precisos		
Ho: $h y k \leq 5\%$ acepto Ho		
H1: $h y k > 1\%$ rechazo H1		
H2: $h y k \div 5\%$ y $1\%$ Rezagado		
<b>Valores Criticos de Cochran</b>		
	C (1%)	0.942
	C (5%)	0.871

Nivel	Bajo	Medio	Alto
$C = \frac{S_1^2 \max}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$	0.3892	0.4465	0.4403
<b>Conclusión</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>	<b>Se Acepta</b>

**Conclusión: Los resultados obtenidos en la prueba de Cochran es menor que el valor teorico 5% por lo tanto los resultados son precisos**



## **Anexo 5**

### **GRÁFICOS DE CONTROL DEL CALIDAD DE EXACTITUD Y PRECISIÓN**

## Carta de Control Exactitud

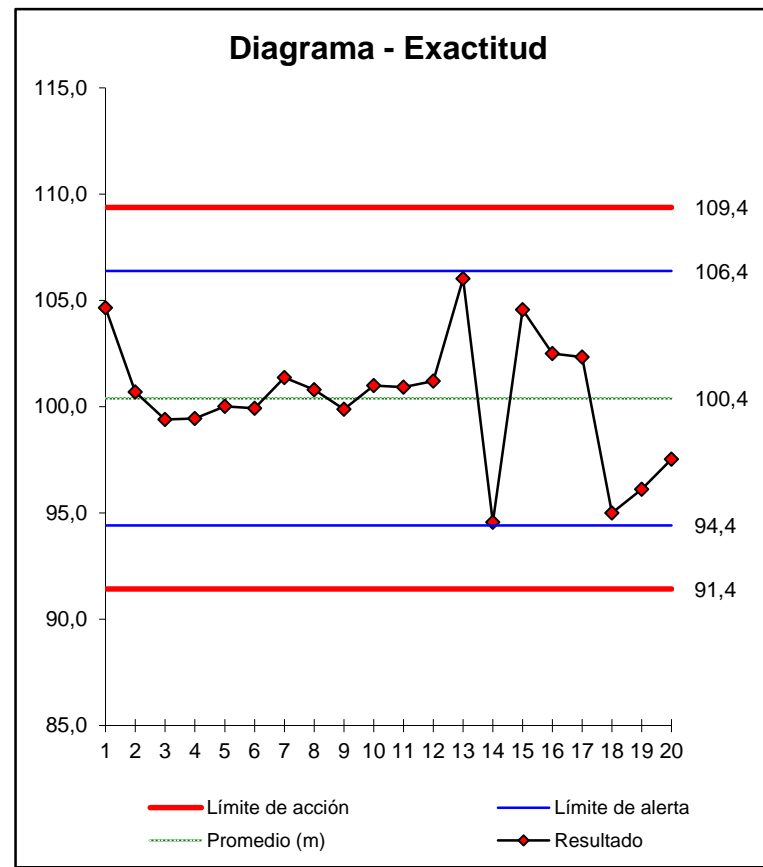
Determinación de Mercurio
Equipo: PSAnalytical, mod. Millenium Merlin
Método: EPA 245.7

N°	Fecha	Resultado <%>	Firma	Comentario
1	09/12/29	104.7	ASM	STD 1.25 ug/L
2	10/01/10	100.7	ASM	STD 1.25 ug/L
3	10/01/10	99.4	ASM	STD 1.25 ug/L
4	10/01/23	99.4	ASM	STD 1.25 ug/L
5	10/01/30	100.0	ASM	STD 1.25 ug/L
6	10/01/30	99.9	ASM	STD 1.25 ug/L
7	10/03/07	101.4	DMA	STD 1.25 ug/L
8	10/03/07	100.8	DMA	STD 1.25 ug/L
9	10/03/21	99.9	DMA	STD 1.25 ug/L
10	10/05/15	101.0	DMA	STD 1.25 ug/L
11	10/05/15	100.9	DMA	STD 1.25 ug/L
12	10/05/15	101.2	ASM	STD 1.25 ug/L
13	10/05/17	106.0	DMA	STD 1.25 ug/L
14	10/05/19	94.6	DMA	STD 1.25 ug/L
15	10/05/20	104.6	DMA	STD 1.25 ug/L
16	10/05/23	102.5	DMA	STD 1.25 ug/L
17	10/05/23	102.3	ASM	STD 1.25 ug/L
18	10/05/27	95.0	ASM	STD 1.25 ug/L
19	10/05/27	96.1	DMA	STD 1.25 ug/L
20	10/05/30	97.5	DMA	STD 1.25 ug/L

! = Fuera del Límite de acción  
 \* = Fuera del Límite de alerta

### Límites

Promedio (m)	100.40
Desv. estándar (s)	2.99
2 x	5.98
3 x	8.97
Lím. de alerta	2 * s
Lím. de acción	3 * s
Lím. de alerta inf	94.4 (m-2s)
Lím. de alerta sup	106.4 (m+2s)
Lím. de acción inf	91.4 (m-3s)
Lím. de acción sup	109.4 (m+3s)



### Comentarios:

Datos obtenidos del desarrollo del grupo de control de calidad del método EPA 245.7 "Determinación de Mercurio en Agua por Espectroscopía de Fluorescencia Atómica por Vapor Frío".

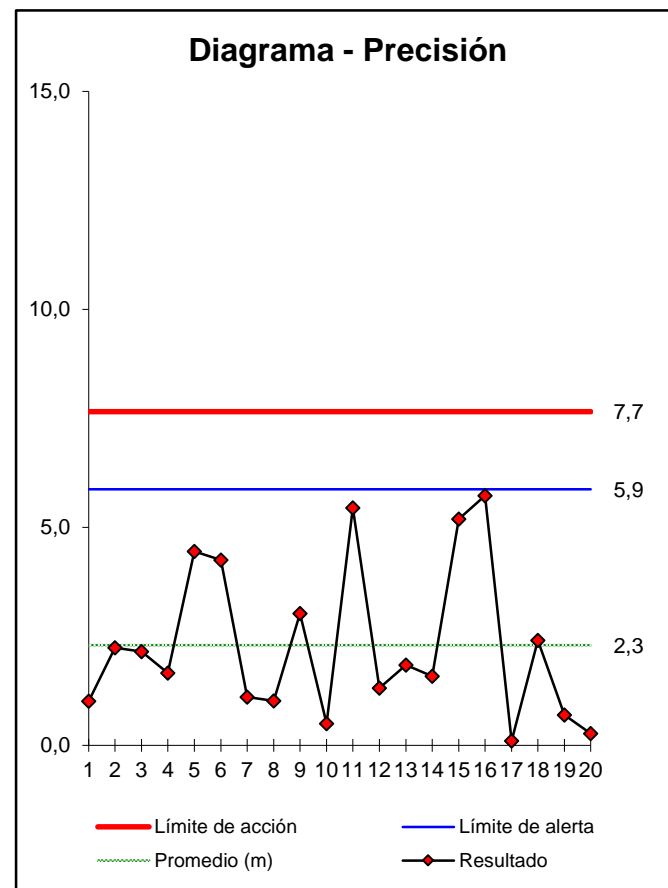
## Carta de Control Precisión

Determinación de Mercurio						
Equipo: PSAnalytical, mod. Millenium Merlin						
Método: EPA 245.7						

N°	ADI	ADD	Fecha	Resultado <%>	Firma	Comentario
1	1.2915	1.2785	10/01/02	1.0	ASM	STD 1.25 ug/L
2	1.3765	1.3460	10/01/03	2.2	ASM	STD 1.25 ug/L
3	1.3345	1.3635	10/01/04	2.1	ASM	STD 1.25 ug/L
4	1.2735	1.2525	10/01/08	1.7	ASM	STD 1.25 ug/L
5	1.2860	1.3445	10/01/11	4.4	ASM	STD 1.25 ug/L
6	1.2775	1.3330	10/01/14	4.3	ASM	STD 1.25 ug/L
7	1.3575	1.3425	10/03/02	1.1	DMA	STD 1.25 ug/L
8	1.4235	1.4090	10/03/08	1.0	DMA	STD 1.25 ug/L
9	1.3520	1.3935	10/03/21	3.0	DMA	STD 1.25 ug/L
10	1.2970	1.2905	10/05/02	0.5	DMA	STD 1.25 ug/L
11	1.3125	1.3860	10/05/02	5.4	DMA	STD 1.25 ug/L
12	1.3425	1.3250	10/05/08	1.3	ASM	STD 1.25 ug/L
13	1.3165	1.3410	10/05/09	1.8	DMA	STD 1.25 ug/L
14	1.3335	1.3125	10/05/10	1.6	DMA	STD 1.25 ug/L
15	1.3785	1.4520	10/05/13	5.2	DMA	STD 1.25 ug/L
16	1.2385	1.3115	10/05/30	5.7	DMA	STD 1.25 ug/L
17	1.4350	1.4335	10/05/31	0.1	ASM	STD 1.25 ug/L
18	1.2100	1.2395	10/06/03	2.4	ASM	STD 1.25 ug/L
19	1.2975	1.2885	10/06/07	0.7	DMA	STD 1.25 ug/L
20	1.2750	1.2785	10/06/20	0.3	DMA	STD 1.25 ug/L

### Límites

Promedio (m)	2.3
Desv. estándar (s)	1.8
2 x	3.6
3 x	5.4
Lím. de alerta	2 * s
Lím. de acción	3 * s
Lím. de alerta inf.	- 1.3 (m-2s)
Lím. de alerta sup.	5.9 (m+2s)
Lím. de acción inf.	- 3.1 (m-3s)
Lím. de acción sup.	7.7 (x+3s)



! = Fuera del Límite de acción, \* = Fuera del Límite de alerta

### Comentarios:

Datos obtenidos del desarrollo del grupo de control de calidad del método EPA 245.7 "Determinación de Mercurio en Agua por Espectroscopía de Fluorescencia Atómica por Vapor Frío".