

UCH-FC
Q. Ambiental
P. 222
C. I



**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**“ELABORACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA PARA DETERMINACIÓN
DE METALES EN SEDIMENTOS MARINOS”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial
de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Carolina Angélica Parada Araneda



Director de Seminario de Título: Dr. Manuel Leiva Guzmán
Profesor Patrocinante: Dra. Isel Cortés Nodarse

Julio de 2009
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

CAROLINA ANGELICA PARADA ARANEDA

“ELABORACIÓN DE MATERIAL DE REFERENCIA PARA DETERMINACIÓN DE METALES EN SEDIMENTOS MARINOS”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dr. Manuel A. Leiva Guzmán
Director Seminario de Título

Dra. Isel Cortés Nodarse
Profesor Patrocinante

M. Cs. Sylvia Copaja Castillo
Correctora

Dra. Marcela Urzúa Acevedo
Correctora



Santiago de Chile, julio de 2009



*A mis padres y hermano, por su apoyo todos estos años;
A Antonio por su ayuda, comprensión y amor;
A mis amigos por todos los buenos momentos juntos.*



RESEÑA

Nací en Santiago de Chile, en abril de 1981. Los nombres de mis padres son Roger y María Angélica, y un hermano mayor llamado Esteban.

Mi interés por el área científica comenzó desde pequeña, el cual se fue desarrollando a medida que crecía y obtenía más conocimientos durante mis años de colegio. Al llegar a mi etapa universitaria y elegir la carrera de Química Ambiental adquirí un compromiso y valor por el cuidado del medio ambiente gracias a los conocimientos entregados durante todos los años de estudio por mis profesores. Estos conocimientos permitieron que tenga una sólida base científica, la cual me permitirá tener una visión más completa de los problemas ambientales.

En este sentido, quiero que toda mi actividad profesional se encuentre centrada en trabajar a favor del cuidado, defensa y protección del medio ambiente mediante estudios o actividades, que permitan al país cumplir con sus compromisos ambientales mejorando la calidad de vida de las personas a nivel local y global.



Agradecimientos



Al Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), al Laboratorio de Química y Referencia Centro Ambiental, en especial al Laboratorio de Materiales de Referencia.

Al Dr. Manuel A. Leiva Guzmán y la Dra. Isel Cortes Nodarse por hacerme participe de este proyecto, por su confianza, apoyo, conocimientos y sobretodo paciencia.

A mis padres Angélica y Roger y mi hermano Esteban por el apoyo incondicional durante todos mis años de estudio en la Universidad.

A Antonio por su ayuda, comprensión, apoyo y amor en todo este proceso. Ambos sabemos que esta etapa esta terminando y comenzaremos otros caminos juntos.

A Consuelo, Ana María, Miguel, Mabel, Guisela, Javier y Romina amigos a través del tiempo, cada uno imposible de describir en tan pocas líneas. Gracias a todos por los buenos momentos vividos en esa bella etapa de nuestras vidas y que nuestra amistad continúe en el tiempo.

A mis compañeros de trabajo en CENMA, en especial a Marcela, por su cariño y buenos momentos durante todo el tiempo que los conozco.

A todas y cada una de las personas que han estado conmigo durante mi paso por la universidad y las que han vivido conmigo la realización de esta tesis, con sus altos y bajos y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.



INDICE DE CONTENIDOS



I. INTRODUCCION	1
1.1. Antecedentes	1
1.1.1. Normativa ambiental para el sector acuícola.....	2
1.1.2. Fiscalización ambiental para el sector acuicola.....	5
1.1.3. Problemáticas de metales en acuicultura	6
1.1.4. Calidad de los resultados analíticos en la evaluación ambiental en la acuicultura.....	7
1.1.5. Requerimientos de calidad.....	9
1.1.5.1. Comparabilidad	10
1.1.5.2. Trazabilidad	11
1.2. Planteamiento del problema	15
1.3. Objetivo general	16
1.3.1. Objetivos específicos.....	16
1.4. Aseguramiento de calidad de las mediciones analíticas	17
1.4.1. Norma ISO 17025 sobre aseguramiento de calidad.....	17
1.5. Materiales de referencia. Propiedades analíticas. Uso, ventajas	20
1.5.1. Usos de los MR o MRC	20
1.5.2. Propiedades de los MRC.....	21
1.5.3. Ventaja de usar MRC	22
1.6. Pruebas de aptitud y ejercicios colaborativos	23
II. MATERIALES Y METODOS	25
2.1. Area de obtención de muestra de sedimento marino	25
2.2. Diagrama procedimiento experimental	27
2.3. Preparación de material de referencia	29
2.4. Concentración de metales	31
2.4.1. Digestión de las muestras	31
2.4.2. Espectroscopía de absorción atómica con llama	34
2.4.2.1. Validación del método	34

2.4.2.2. Equipo y reactivos	34
2.4.2.3. Controles de calidad.....	36
2.4.3. Espectroscopía de plasma inductivamente acoplado.	37
2.4.3.1. Validación del método	37
2.4.3.2. Equipo y reactivos	37
2.4.3.3. Controles de calidad.....	39
2.5. Caracterización de material de referencia	40
2.5.1. Trazabilidad de las mediciones	40
2.5.2. Homogeneidad	42
2.6. Herramientas estadísticas.....	45
2.6.1. Determinación de concentraciones analíticas	45
2.6.2. Trazabilidad	46
2.6.3. Determinación de homogeneidad de las muestras	48
2.6.4. Procedimiento normalizado para comparaciones interlaboratorios	50
III. RESULTADOS	52
3.1. Propiedades del material de referencia	52
3.1.1. Trazabilidad	52
3.1.2. Homogeneidad	55
3.1.2.1. Resultados por EAA	55
3.1.2.2. Resultados por ICP-OES	58
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	66
4.1. Propiedades del material de referencia	66
4.1.1. Resultados de homogeneidad.....	66
4.1.1.1. Metales por EAA llama.....	66
4.1.1.2. Metales por ICP-OES	69
4.1.1.3. Comparación entre EAA llama e ICP-OES.....	72
4.2. Ejercicio colaborativo	75
4.2.1. Ordenamiento del ejercicio. Fecha. Laboratorios participantes. Ítems de comparación.....	75
4.2.2. Resultado de desempeño de laboratorios	76
4.2.2.1. Cobre	77



4.2.2.2. Zinc	81
4.2.2.3. Cadmio.....	84
4.2.2.4. Níquel.....	86
4.2.2.5. Manganeso	89
4.2.2.6. Resumen de mediciones.....	92
4.2.3. Otros resultados	93
4.2.3.1. Técnicas de pretratamiento.....	94
4.2.3.2. Parámetros Instrumentales	98
4.2.3.3. Longitud de Onda.....	101
4.2.3.4. Modificación de matriz.....	105
4.2.3.5. Corrección de Línea Base.....	105
4.2.3.6. Acreditación de los Laboratorios Participantes.....	107
V. CONCLUSIONES	112
VI. RECOMENDACIONES.....	114
VII. REFERENCIAS.....	115
VIII. ANEXOS.....	121



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Programa digestión microondas para sedimentos marinos.....	32
Tabla 2. Inserción de controles de calidad. Realizados según procedimientos de LQRMA FL-050.....	37
Tabla 3. Longitudes de onda para ICP-OES. Según instructivo LQRMA ILMAL-019 ..	38
Tabla 4. Coeficientes de variación para los metales	51
Tabla 5. Valores de cota-z para el ejercicio colaborativo, los puntajes e interpretaciones asociadas	51
Tabla 6. Concentraciones MRC y longitudes de onda para EAA llama e ICP-OES.	52
Tabla 7. Comparación entre valores de MRC teóricos y experimentales.....	53
Tabla 8. Comparación del valor medido con el certificado.....	54
Tabla 9. Concentraciones y estadística del estudio para cobre por EAA (en mg/kg) ...	55
Tabla 10. Estudio de homogeneidad para cobre por EAA (en mg/kg)	56
Tabla 11. Concentraciones y estadística del estudio para zinc por EAA (en mg/kg)	57
Tabla 12. Estudio de homogeneidad para zinc por EAA (en mg/kg)	57
Tabla 13. Concentraciones y estadística del estudio para cobre por ICP-OES (en mg/kg)	58
Tabla 14. Estudio de homogeneidad para cobre por ICP-OES (en mg/kg).....	59
Tabla 15. Concentraciones y estadística del estudio para zinc por ICP-OES (en mg/kg)	59
Tabla 16. Estudio de homogeneidad para zinc por ICP-OES (en mg/kg).	60
Tabla 17. Concentraciones y estadística del estudio para cadmio por ICP-OES (en mg/kg).	61
Tabla 18. Estudio de homogeneidad para cadmio por ICP-OES (en mg/kg).....	61
Tabla 19. Concentraciones y estadística del estudio para níquel por ICP-OES (en mg/kg).....	62
Tabla 20. Estudio de homogeneidad para níquel por ICP-OES (en mg/kg).....	63
Tabla 21. Concentraciones y estadística del estudio para manganeso por ICP-OES (en mg/kg).....	64
Tabla 22. Estudio de homogeneidad para manganeso por ICP-OES (en mg/kg).....	64
Tabla 23. Resultados de la determinación de Cu y Zn por EAA llama	69

Tabla 24. Resultados de la determinación de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn por ICP-OES.....	71
Tabla 25. Comparación estadística resultados por EAA llama e ICP-OES para Cu y Zn	73
Tabla 26. Resultados de Cu determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes.	78
Tabla 27. Resultados de Zn determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes.	81
Tabla 28. Resultados de Cd determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes.	84
Tabla 29. Resultados de Ni determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes.	86
Tabla 30. Resultados de Mn determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes.	89
Tabla 31. Resumen de los resultados de los metales determinados por análisis estadísticos de los datos entregados por los laboratorios participantes.	93
Tabla 32. Resultados de técnicas de pretratamiento.	94
Tabla 33. Resultados de tipos de vasos usados.	95
Tabla 34. Relación vasos usados con el puntaje obtenido.....	95
Tabla 35. Resultados de ácidos utilizados	96
Tabla 36. Resultados de parámetros instrumentales	99
Tabla 37. Resultados de longitudes de onda por laboratorios.	102
Tabla 38. Longitudes de onda para ICP-OES	102
Tabla 39. Resultados modificación de matriz entregado por los laboratorios	105
Tabla 40. Resultados corrección de línea base entregados por los laboratorios.	106
Tabla 41. Resultados corrección de línea base y puntajes obtenidos.....	106
Tabla 42. Resultados de acreditación y resultados obtenidos por laboratorios participantes.....	108
Tabla 43. Resumen de laboratorios acreditados con respecto a los resultados obtenidos.....	111
Tabla 44. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de cobre en sedimento marino en unidades de mg/kg.....	125
Tabla 45. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de zinc en sedimento marino en unidades de mg/kg.....	126

Tabla 46. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de cadmio en sedimento marino en unidades de mg/kg.....	127
Tabla 47. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de níquel en sedimento marino en unidades de mg/kg.....	128
Tabla 48. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de manganeso en sedimento marino en unidades de mg/kg.....	129
Tabla 49. Información reportada por los laboratorios respecto de pretratamiento de la muestra.....	130
Tabla 50. Información reportada respecto del instrumental empleado.....	131
Tabla 51. Información reportada respecto del parámetro instrumental de longitud de onda.....	132
Tabla 52. Información reportada respecto del uso de corrección de línea base.....	133
Tabla 53. Información reportada respecto del uso de modificador de matriz.....	134
Tabla 54. Información reportada respecto de si el laboratorio cuenta con acreditación para los parámetros estudiados.....	135





INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área de obtención de muestras	26
Figura 2. Esquema resumen del pretratamiento del candidato a material de referencia.....	27
Figura 3. Esquema resumen de la cuantificación del candidato a material de referencia.....	28
Figura 4. Mezclador de pantalón o V.....	30
Figura 5. Masas patrón Denver Instrument Company Class 2.....	32
Figura 6. Microondas Milestone MLS-1200 Mega.....	33
Figura 7. Material de referencia certificado de sedimento marino.....	40
Figura 8. Concentración de cobre (mg/kg) por EAA llama	67
Figura 9. Concentración de zinc (mg/kg) por EAA llama	68
Figura 10. Concentraciones de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn (en mg/kg) para las muestras del candidato a material de referencia según método ICP-OES.....	70
Figura 11. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de cobre en sedimento marino	79
Figura 12. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de zinc en sedimento marino	82
Figura 13. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de cadmio en sedimento marino	85
Figura 14. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de níquel en sedimento marino	87
Figura 15. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de manganeso en sedimento marino.	90
Figura 16. Ácidos empleados en la mineralización y puntajes obtenidos en la determinación de los metales.....	97
Figura 17. Técnicas instrumentales empleadas y puntajes obtenidos en la determinación de metales.....	100
Figura 18. Longitudes de onda empleadas y puntajes obtenidos en la determinación de los metales	103

Figura 19. Acreditación de laboratorios y puntajes obtenidos en la determinación de metales..... 110

Figura 20. Certificado material de referencia (Figura 7), página 1/2..... 123

Figura 21. Certificado material de referencia (Figura 7), página 2/2..... 124



GLOSARIO

Calidad: El conjunto de características de una entidad que le otorgan la capacidad de satisfacer necesidades expresas e implícitas (ISO 8402:94). La capacidad de un conjunto de características intrínsecas para satisfacer requisitos (ISO 9000:2000).

Comparabilidad de resultados de medida: Para magnitudes de una naturaleza dada, que son metrológicamente trazables a la misma referencia (VIM, 2006).

Comparación Interlaboratorio (CIL): La organización, ejecución y evaluación de calibraciones / ensayos de los mismos artículos de calibración / ensayo o de otros similares por dos o más laboratorios de acuerdo a condiciones predeterminadas (ILAC P9-2005).

Ensayo Aptitud (EA): La determinación del desempeño de un laboratorio en la realización de calibraciones o ensayos o del desempeño de un organismo de inspección en los ensayos a través de la comparación interlaboratorio (ILAC P9-2005).

Error aleatorio: Resultado de una medición menos la medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando bajo condiciones de repetibilidad (VIM, 2006).

Error sistemático: Componente del error de la medición que varía de manera predecible (VIM, 2006).

Estabilidad: Capacidad de un material de referencia, cuando está almacenado en condiciones especificadas, de mantener un valor de propiedad dado dentro los límites especificados durante un periodo especificado (NCh 2444. Of 1999).

Homogeneidad: Condición de ser de una estructura o de una composición uniforme con respecto a una o más propiedades especificadas. Se dice que un material de referencia es homogéneo con respecto a una propiedad especificada si el valor de la propiedad determinado por ensayos en muestras de tamaño especificado, se encuentra situado dentro de los límites de incertidumbre especificados, habiéndose obtenido las muestras de diferentes unidades de suministros (botellas, embalajes, etc.) o de una sola unidad de suministro (NCh 2444. Of 1999).

Incertidumbre: Estimación vinculada a un valor certificado de una magnitud que caracteriza el rango de valores dentro del cual se afirma que se encuentra el valor verdadero con un nivel de confianza indicado (NCh 2444. Of 1999).

Material Referencia: Material o sustancia en que uno o varios valores de la(s) propiedad(es) es (son) suficientemente homogéneo(s) y bien definido(s) para permitir su uso para calibrar un aparato, evaluar un método de medición o asignar valores a materiales” (NCh 2444. Of 1999).

Material de Referencia Certificado: Material de referencia acompañado de un certificado, en que uno o varios valores de la(s) propiedad(es) está(n) certificado(s) por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en que están expresados los valores de la propiedad y para la cual cada valor

certificado está acompañado de una incertidumbre a un nivel de confianza indicado” (NCh 2444. Of 1999).

Mesurando: Magnitud que se desea medir (VIM, 2006)

Repetibilidad, condiciones: Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo (VIM, 2006).

Trazabilidad: Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón que puede relacionarse con una incertidumbre establecida, a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones (NCh 2444. Of 1999).

Valor de consenso: Valor de una cantidad que ha sido atribuido por acuerdo a una propiedad de un fenómeno, cuerpo y/o sustancia. (VIM, 2006).

RESUMEN

El uso de materiales de referencia es una opción para otorgar trazabilidad y comparabilidad en las mediciones de los laboratorios vinculados a la contaminación marina acuícola. Durante este trabajo se elaboró un candidato a material de referencia de sedimentos marinos con concentraciones conocidas de cinco metales: Cu, Zn, Cd, Ni y Mn, el cual puede ser utilizado para el control interno de calidad de un laboratorio. Se verificó la propiedad de homogeneidad a este candidato.

Se convocó a un Ejercicio Colaborativo (EC), donde participaron 26 laboratorios, para comparar su desempeño y asignar un valor de concentración de consenso al candidato a MR, a partir de los resultados obtenidos por los participantes, Estas concentraciones fueron (en mg/kg): Cu: 39; Zn: 85; Cd: 0,66; Ni: 320 y Mn: 254. Como complemento para evaluar el desempeño de los laboratorios se compararon diferentes aspectos experimentales que tienen incidencia directa en la calidad de los resultados entregados.

Se evidenció gran diferencia en cuanto a los procedimientos usados para la determinación de metales en sedimentos marinos, aunque se prefieren los métodos espectroscópicos de cuantificación y la digestión con ácidos minerales. Se encontraron relaciones entre las técnicas de tratamiento, parámetros instrumentales o longitudes de onda utilizada y la concentración determinada, en algunos casos.

SUMMARY

The use of reference materials is an option for providing traceability and comparability of laboratory measurements related to marine pollution aquaculture. During this work we developed a candidate reference material of marine sediments with known concentrations of five metals: Cu, Zn, Cd, Ni and Mn, which can be used for internal quality control of a laboratory. It verified the homogeneity property of this candidate.

A Collaborative Exercise (CE) was carried out, involving 26 laboratories, to compare the performance of the participating laboratories and assign an agreed concentration value to RM candidate from the results obtained by the participants. These concentrations were (in mg/kg): Cu: 39; Zn: 85; Cd: 0.66; Ni: 320 and Mn: 254. As a complement to evaluate the performance of the laboratories, different experimental aspects that directly affect the quality of the given results were compared.

Great differences were observed in relation to the procedures used to determine the metals in marine sediments, although, spectroscopic methods of quantification and digestion with acid minerals are preferred. In some of the cases, relationship was seen among treatment techniques, instrumental parameters or wavelength used and determined concentration.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El sector productivo de un país está íntimamente relacionado con la degradación del medio ambiente, por el simple hecho que afecta la calidad de los productos; la competitividad también se ve afectada porque los consumidores están más exigentes, demandando buenos productos preocupados que estos no deterioren el ambiente. La necesidad de mitigar los ambientes contaminados implica mayores costos para las empresas, pero es inevitable y justo que se haga cargo del impacto que produce en el medio donde se sitúa o indirectamente en otros sectores.

La fiscalización por parte de las autoridades, sus normas y reglamentos son una forma de control para las empresas, pero éstas no son suficientes y es necesario estar revisando y mejorando de manera continúa y de la forma más conveniente tanto para el ambiente como las empresas.

En ese mismo contexto la acuicultura en Chile ha tenido un crecimiento económico y laboral importante en los últimos 25 años. El año 2007 generó US\$ 2.200 millones. Ha generado directamente 30 mil empleos a esta actividad e indirectamente al menos 15 mil con más de 1200 empresas pequeñas y medianas. Por lo mismo es indispensable cuidar las costas donde operan estas industrias, siendo los primeros beneficiados las empresas; las cuales no gozan de buen prestigio, tanto las nacionales como las internacionales. Para mejorar esto, es conveniente acondicionar las normas ambientales, laborales y realizar una buena planificación en la industria con la participación de autoridades, empresarios, profesionales y trabajadores donde todos

puedan exponer sus partes y así lograr el cumplimiento de las medidas de seguridad para los trabajadores y la protección del medio ambiente.

1.1.1 Normativa ambiental para el sector acuícola

La Cámara de Diputados aprobó el 20 de mayo de 2009 en primer trámite, por 92 votos a favor, uno en contra y cinco abstenciones, el proyecto de Ley que modifica la Ley General de Pesca y Acuicultura (Ley 18.892, 1989) en lo referente a la normativa sanitaria y productiva de la industria salmonicultora, afectada por el virus ISA. El texto legal, que ahora pasará al Senado para su discusión, fortalecería las facultades del Servicio Nacional de Pesca, Sernapesca, aumentaría las sanciones para quienes contravienen las normas legales y elevaría en forma gradual el monto de las patentes acuícolas (OLACH, 2009).

Es de esperar que esta modificación que se ha planteado ayude a que la industria salmonera sea más cuidadosa en sus faenas con el medio ambiente, además de ayudar social y económicamente en las regiones australes del país.

El 08 de julio de 2009 el Senado aprobó por mayoría la idea de legislar sobre el proyecto, en segundo trámite, que establece un marco regulatorio para la acuicultura, con el fin de reactivar la industria salmonera. Tras un acalorado debate que estuvo cruzado por las duras críticas a la industria acuícola por su responsabilidad en la grave crisis que afecta al sector y por la calidad y duración que tendrán las nuevas concesiones, el Senado aprobó la idea de legislar sobre el proyecto, en segundo trámite, que modifica la Ley de Pesca en materia de acuicultura (OLACH, 2009).

La decisión la adoptó por 28 votos a favor, 3 en contra de los senadores Guido Girardi, Alejandro Navarro y Carlos Ominami y 5 abstenciones de los senadores Nelson Ávila, Carlos Kuschel, Juan Pablo Letelier, Roberto Muñoz Barra y Jaime Naranjo. Además, se fijó plazo para realizar indicaciones hasta el próximo lunes 27 de julio (OLACH, 2009).

Esta modificación de la Ley 18.892 es un avance para la industria y un tema de discusión a largo plazo, es de esperar que se revisen más normas y reglamentos que rigen a esta industria para mejorar los problemas que la aquejan. Al marco regulatorio que posee le falta poder aplicarlo en todos los centros de cultivo, los cuáles están distribuidos en un extenso territorio, por lo mismo la dificultad de aplicarlo; además es necesario realizar investigaciones científicas en los centros para reunir información sobre el impacto ambiental y así crear políticas públicas que ayuden al sector. La industria del salmón la única que posee un reglamento específico para el área, el reglamento ambiental para la acuicultura (RAMA) (D.S. N° 320/2001); además de aplicar estándares nacionales, debe cumplir con los requisitos internacionales en el mercado, para esto implementó ciertas medidas como:

- ◆ Sistema de Monitoreo Ambiental (desde 1989).
- ◆ Acuerdos de Producción Limpia (firmados en 2002).
- ◆ Código de Buenas Prácticas, SIGES (desde 2003).
- ◆ Sistemas de certificación ISO (9001, 14000) y OHSAS.
- ◆ Sistema de Vigilancia Permanente de la Normativa Salmonera – VIGÍA (desde 2005).
- ◆ Programa de Gestión Zonal (desde 2006).

Además de las medidas voluntarias, la salmonicultura chilena tiene un sólido marco regulatorio. No existe en Chile otro sector productivo que sea más regulado en términos medioambientales que la salmonicultura, entre cuyas normas se cuentan (SalmonChile, 2008):

- ◆ Ley General de Pesca y Acuicultura (Ley 18.892, 1989).
- ◆ Ley de Bases del Medioambiente (Ley 19.300, 1994).
- ◆ Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental – SEIA (D.S. N° 95/2001).
- ◆ Reglamento Ambiental para la Acuicultura - RAMA (D.S. N° 320/2001).
- ◆ Reglamento Sanitario - RESA (D.S. N° 319/2001).
- ◆ Código Sanitario (D.F.L N° 725/1967) y regulación sectorial de agricultura y pesca.

También tiene una fiscalización multisectorial como:

- ◆ Conama/Corema
- ◆ Subsecretaría de Marina. Directemar. Gobernaciones marítimas. Capitanías de puerto.
- ◆ Autoridad sanitaria (Servicio de Salud).
- ◆ Subsecretaría de Pesca.
- ◆ Servicio Nacional de Pesca.
- ◆ Servicio Agrícola y Ganadero (SAG).

El carácter voluntario de los acuerdos como los que tiene esta industria generan obligaciones de igual medida, la forma en que las acaten dependerá de la naturaleza jurídica y otros factores de orden político.

1.1.2. Fiscalización ambiental para el sector acuícola.

El Servicio Nacional de Pesca (Sernapesca) a través de la unidad de acuicultura, está orientado a dar cumplimiento a los siguientes objetivos: (Sernapesca, 2008).

- ◆ Aplicar la normativa que rige las actividades de acuicultura, tanto en aguas marítimas como terrestres.
- ◆ Monitorear, analizar e informar técnicamente aquellas materias relacionadas al desarrollo de las actividades de acuicultura y
- ◆ Proponer acciones orientadas a propiciar el desarrollo armónico de la actividad.

El Servicio Nacional de Pesca a través de la Unidad de Acuicultura, está orientado a dar cumplimiento a:

- ◆ Aplicar la normativa que rige las actividades de acuicultura, tanto en aguas marítimas como terrestres (Sernapesca, 2008).
- ◆ Monitorear, analizar e informar técnicamente aquellas materias relacionadas al desarrollo de las actividades de acuicultura y (Sernapesca, 2008)
- ◆ Proponer acciones orientadas a propiciar el desarrollo armónico de la actividad (Sernapesca, 2008).

También posee un Programa de Aseguramiento de Calidad (PAC) en centros de cultivo es un programa orientado a la prevención y control de la presencia de residuos farmacéuticos, contaminantes, sustancias no autorizadas y sustancias

prohibidas en la carne y piel de pescado, en los centros de cultivo dedicados a la producción de peces. Este programa es de carácter voluntario, está basado en el concepto de Análisis de Peligros y Control de Puntos Críticos (HACCP) y a él pueden optar todas las empresas productoras del país (Sernapesca, 2008).

1.1.3. Problemáticas de metales en acuicultura

La industria salmonera a pesar de ser una de las más productivas y reguladas del país presenta problemas ambientales, contaminando las aguas y sedimentos de los lugares donde opera. La contaminación generada por los salmones produce un exceso de materia orgánica, puede provocar una alteración de los fondos (sedimentos) en las áreas receptoras, además del agotamiento de especies locales de peces utilizados como alimento de los salmones (vía harina de pescado) y el uso masivo y no regulado de antibióticos. Otro de los contaminantes proveniente de las balsas de cultivo, son solventes tóxicos y metales pesados contenidos en las pinturas antifouling en base a óxido cuproso que actúa como agente antiadherente, alguicida y biocida (Conapach, 2008).

El efecto de los metales en los sedimentos marinos afecta a los organismos y plantas, cuando éstos se encuentran biodisponibles para ellos. La biodisponibilidad de los metales depende de diversos parámetros fisicoquímicos como la solubilidad del metal, la capacidad del sedimento para interactuar con la fracción soluble de metal y el tipo de receptor biológico (microorganismos, plantas, etc.) (Ginocchio y col, 2005).

Los problemas de la industria presentados anteriormente necesitan de estudios e investigación para poder, primero conocerlos, y luego resolverlos. Los datos analíticos entregados necesitan ser validos, es decir, comparables y trazables para una adecuada evaluación de las problemáticas ambientales.

1.1.4. Calidad de los resultados analíticos en la evaluación ambiental en la acuicultura

El análisis químico resulta ser transversal a una amplia gama de actividades con importantes implicancias sociales y económicas. El obtener un resultado confiable a partir de la aplicación de un análisis químico, no es una tarea trivial debido a la dependencia del resultado con la metodología empleada, el tipo de muestra, su concentración, y en algunos casos, a la necesidad de aislar al analito de la matriz de la muestra. Finalmente que ese resultado responda adecuadamente a las necesidades de información requerida (Leiva, 2006).

Por otro lado, es necesario considerar que en la actualidad gran parte de los resultados analíticos son obtenidos a partir de mediciones instrumentales y que por lo tanto, se requiere realizar previo a la medición una adecuada calibración del instrumento en orden a obtener datos confiables y comparables (GUM, 1995; LGC/VAM, 2000).

La interferencia de la matriz en el proceso de medición es otra dificultad a salvar. Para ello, se han establecido herramientas que permiten establecer la comparabilidad y veracidad de las mediciones; siendo estas:

- a) Materiales de referencia.
- b) Comparaciones interlaboratorios.

Ambas herramientas se han integrado en el proceso analítico de modo de asegurar la calidad de los resultados (Leiva, 2006).

Recordemos que un proceso analítico, consiste en un conjunto de procedimientos realizados para solucionar un determinado problema analítico. Este consta de varias etapas tales como: definición del problema, elección del método, ejecución del método y medición. El desarrollo práctico del método analítico consta de tres etapas: las operaciones previas o preliminares, pueden descomponerse en dos sub-etapas: en la primera, se realiza una toma de muestra representativa del material a analizar. Y en la segunda, se lleva a cabo una transformación de la muestra o parte de la misma, de forma que la especie o especies químicas de interés pasen inequívocamente a una forma medible. Esta transformación, de ser necesaria, podría requerir etapas de separación de sustancias interferentes y etapas de reacción química que hagan más sensible y específica la medición de la señal debida al analito. En la etapa de adquisición de datos tiene cada vez más importancia la instrumentación analítica. Por último la etapa de tratamiento de datos consiste en el procesado matemático de los datos para obtener resultados que den el valor más probable de la información buscada, así como la incertidumbre que la acompaña. La verificación del procedimiento antes descrito, puede ser realizada mediante el uso de materiales de referencia y pruebas de aptitud y/o comparaciones interlaboratorio como garantía de calidad de los resultados analíticos (Leiva, 2006).

1.1.5. Requerimientos de calidad

Con el uso de materiales de referencia y comparaciones interlaboratorios o pruebas de aptitud se puede otorgar trazabilidad y comparabilidad a las mediciones que realizan diferentes laboratorios. La interrogante inmediata que surge de la aseveración anterior es ¿Si esta premisa es suficiente o se requieren de otras herramientas? La experiencia y conocimiento actual nos permite establecer que para controlar y asegurar la calidad de los resultados de mediciones, nunca serán suficiente las medidas que se tomen y se deberá establecer una relación de costo beneficio entre los requerimientos de información y la certeza de la misma, toda vez que las mediciones siempre están sujetas a un grado de incertidumbre. Es así que se requiere también de armonización de los sistemas y / o procesos de medición a nivel nacional regional e internacional, que aseguren el uso de (Leiva, 2006):

- ◆ Procedimientos armonizados de validación de métodos analíticos que permitan asegurar la comparabilidad de los parámetros tales como límites de detección, límites de cuantificación, sensibilidad, etc (LGC/VAM, 2000).
- ◆ Procedimientos para determinar la incertidumbre (GUM:1995).
- ◆ Procedimientos para establecer la trazabilidad (ILAC-P10:2002).
- ◆ Materiales de referencia (ISO Guide 30:2000), y
- ◆ Participación en pruebas de aptitud (ILAC-G22:2004).

Asimismo, los laboratorios de análisis pueden suscribirse al uso de sistemas de control y aseguramiento de la calidad que presentan sus lineamientos bajo normas o

guías, tales como la ISO/IEC 17025 que describe los requerimientos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC 17025:2005).

Finalmente, y en orden a establecer la comparabilidad de las mediciones se requiere de la aplicación y uso correcto del proceso analítico, establecer una adecuada cadena de trazabilidad y establecer la conmutatividad entre la muestra real y el uso de materiales de referencia. Lo anterior permite generar un triángulo virtuoso que permite asegurar la correcta toma de decisiones (Leiva, 2006).

1.1.5.1. Comparabilidad

La comparabilidad de los resultados pasa desde la balanza analítica a la unidad del SI, pasando por el laboratorio de calibración y el centro nacional de metrología correspondiente. La trazabilidad implica una secuencia completa de comparaciones, de la cual no puede sustraerse ninguna etapa que lleve consigo una medición que servirá de base para generar los resultados analíticos. La cadena de comparaciones debería, siempre que fuera posible, acabar en una unidad del SI.

Es así que la comparabilidad es asegurada por los organismos internacionales, y seguida por entidades nacionales que la diseminan hasta los usuarios o consumidores del producto y/o servicio en cuestión (Leiva, 2006).

Bajo el modelo establecido, y aceptado internacionalmente, el puente que permite establecer la comparabilidad y trazabilidad de las medidas a nivel nacional e internacional son el uso adecuado de materiales de referencias y la participación en

pruebas de aptitud en los laboratorios de ensayo, sumado a acuerdos de reconocimiento mutuo y a los pilares que resultan ser los Laboratorios de Referencia (LR) e Instituto Nacional de Metrología (INM) (Leiva, 2006).

Para que los resultados obtenidos sean comparables, existen 5 principios básicos en química analítica: usar métodos validados; verificados por materiales de referencia; controlados por ensayos interlaboratorios; en un laboratorio gestionado por un sistema de aseguramiento de calidad; lo cual fue acreditado por una entidad de acreditación aprobada (Wolfram, 2006).

La aplicación de materiales de referencia para la verificación de métodos también establece la trazabilidad de los resultados a ciertos patrones (nacionales de propiedades físicas, del sistema internacional, SI, de convención en casos donde no existen otros orígenes de la cadena de trazabilidad, etc.) (Bremser, 2006).

Tanto la validación y verificación de métodos como la evaluación de resultados obtenidos en ensayos interlaboratorios levantan el problema de la comparación de valores, o sea, de la búsqueda de desviaciones significativas entre valores. Esto inevitablemente está creando la necesidad de que los valores tengan incertidumbres establecidas, válidas y sensibles (Bremser, 2006).

1.1.5.2. Trazabilidad

El concepto de trazabilidad, de acuerdo al Vocabulario Internacional de Metrología, VIM (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML International vocabulary of basic

and general terms metrology, VIM.ISO, Ginebra, 1993), se define como la: "propiedad del resultado de una medición, o el valor de un estándar, que consiste en que se pueda establecer el resultado previsible de su comparación directa con los patrones apropiados, generalmente nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, todas con incertidumbres conocidas". La importancia de esta propiedad es clave en tanto que asegura la comparabilidad entre resultados. Esta capacidad de confiar en los resultados asignados a cualquier parámetro de una muestra o producto, en tanto que son comparables a los obtenidos por otro laboratorio que muestre una trazabilidad semejante, es una de las claves que permite explicar los niveles del comercio actual (Riu y col, 2005).

Siendo rigurosos, la trazabilidad es una propiedad del resultado de una medición. Sin embargo, por extensión la palabra trazabilidad también se aplica a muestras (se ha de asegurar que el resultado proporcionado corresponde a aquella muestra analizada), a métodos analíticos (aquellos que proporcionan resultados trazables), a procedimientos (en el sentido que se han de seguir exactamente todos los pasos realizados con el método analítico en el laboratorio hasta obtener el resultado registrado), incluso a documentos (en el sentido que puedan seguirse documentadamente todos los pasos realizados hasta obtener un resultado) (Riu y col, 2005).

Ahora bien, el resultado de medida químico se obtiene normalmente como la suma de diversas etapas que pueden ir desde la toma de muestra hasta los cálculos finales. Debería establecerse trazabilidad en todas las etapas, pero frecuentemente es imposible determinar la trazabilidad de cada etapa. Esto contrasta con los resultados

de tipo físico, los cuales se obtienen generalmente mediante un procedimiento que consta de una sola etapa relevante (la medida instrumental), y por lo tanto la verificación de la trazabilidad de los resultados suele depender directamente de la etapa de calibración instrumental. En medidas químicas, un concepto clave para asegurar la trazabilidad es “referencia” (Riu y col, 2005).

La mejor referencia la constituyen los métodos definitivos o absolutos. Es decir, la mejor forma de verificar la trazabilidad de los resultados es comparar los resultados del análisis de una muestra representativa mediante el mismo procedimiento analítico (con el que se realizarán los análisis sobre futuras muestras desconocidas), con los resultados del análisis de la misma muestra mediante un método definitivo. Los métodos definitivos son aquellos que por definición se pueden trazar directamente al mol. Ejemplo de éstos son la espectrometría de masas con dilución isotópica, la volumetría, la coulombimetría, la gravimetría, un grupo de métodos coligativos (incluyendo la disminución de la presión de vapor, aumento del punto de fusión, disminución de la temperatura de ebullición y la presión osmótica), y la espectroscopía de resonancia magnética nuclear. La utilización de uno de estos métodos supone la mejor referencia posible, siempre que sean aplicados en condiciones rigurosas de garantías de calidad (Riu y col, 2005).

La siguiente referencia, en orden de importancia metrológica, son los materiales de referencia certificados (MRC), después le siguen los ejercicios interlaboratorio. Existen tres tipos principales de ejercicios interlaboratorio (de acuerdo a los objetivos que quieran conseguirse): los ensayos de aptitud, los ejercicios colaborativos y los ejercicios de certificación de materiales de referencia (Riu y col, 2005).

En un nivel inferior en la jerarquía de referencias, pero aún siendo una de las mejores referencias posibles en la práctica, se encuentran los métodos de referencia. En este caso, la verificación de la trazabilidad se lleva a cabo comparando los resultados obtenidos analizando una muestra representativa mediante el procedimiento de ensayo que queremos validar, con los resultados obtenidos analizando la misma muestra mediante un método de referencia, que suele ser un método normalizado o un método oficial de análisis (validado por alguna organización, generalmente de reconocido prestigio) (Riu y col, 2005).

Estas cuatro referencias que hemos comentado constituyen las mejores referencias que se pueden utilizar en el proceso de verificación de la trazabilidad de los resultados (Riu y col, 2005).

Con el uso de materiales de referencia y comparaciones interlaboratorios o pruebas de aptitud se puede otorgar trazabilidad y comparabilidad a las mediciones que realizan diferentes laboratorios (Leiva, 2006). Es así como se puede asegurar la calidad en los resultados entregados por éstos.

Cuando se habla de calidad de los resultados, se hace referencia a la exactitud de ellos y reproducibilidad de los mismos; esto es posterior a la calidad de las mediciones, la cual se puede asegurar con controles como blancos, MR, MRC, spikes y duplicados. Con todo esto se asegura la calidad de los servicios el cual pasa por el propio aseguramiento de los diferentes procesos implicados en la realización de los mismos.

1.2. Planteamiento del problema

La industria acuícola ha sido una de las más prosperas del país; pero a pesar de ello y del hecho de poseer un Reglamento Ambiental para la Acuicultura (RAMA) (D.S. N° 320/2001) tiene problemas de alteración ambiental en las aguas y sedimentos marinos en las áreas destinadas a la actividad acuícola. Por lo mismo es necesario realizar cambios en la normativa para controlar los niveles de metales pesados y antibióticos propios de la actividad. Estos cambios se deben fundamentar con argumentos analíticos obtenidos en laboratorios con calidad, asegurando sus resultados. En este sentido, un material de referencia certificado nacional de metales en sedimento marino, mejorará la calidad de los servicios de monitoreo y análisis químico prestados por los laboratorios dedicados a la industria acuícola nacional y su quehacer ambiental.

1.3. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo se puede formular como sigue:

“Contribuir al aseguramiento de la calidad en las mediciones vinculadas a la fiscalización de la normativa ambiental acuícola”.

1.3.1. Objetivos específicos

Los objetivos específicos planteados para cumplir el objetivo general fueron:

- ◆ Desarrollar procedimientos para la elaboración de material de referencia en sedimentos marinos.
- ◆ Generar un material de referencia chileno para la determinación de cobre, zinc, níquel, cadmio y manganeso en sedimentos marinos.
- ◆ Evaluar indicadores de desempeño del material de referencia en sedimentos marinos en laboratorios de ensayo.

1.4. Aseguramiento de calidad de las mediciones analíticas

1.4.1. Norma ISO 17025 sobre aseguramiento de calidad

Los productores, para comercializar sus productos a nivel nacional como internacional necesitan cumplir con requisitos y normativas en uno y otro ámbito; a fin de poder ingresar y mantenerse en dichos mercados. La calidad va relacionada con requerimientos que permitan que se aprovechen los recursos al máximo y a la vez, se cumplan las normativas vigentes.

Los laboratorios de ensayo, como prestadores de servicios de generación de información analítica tienen la necesidad de implementar un sistema de gestión de calidad para demostrar su competencia y acceder a la acreditación, lo que les permite avalar que sus resultados son confiables y reconocidos. Para eso se apoyan básicamente en la norma ISO IEC 17025:2005.

La calidad se puede definir como la capacidad de lograr objetivos de operación buscados. La norma ISO 8402:94 define la calidad como: "El conjunto de características de una entidad que le otorgan la capacidad de satisfacer necesidades expresas e implícitas" (ISO 8402:94).

La norma ISO 9000:2000 la define como: "La capacidad de un conjunto de características intrínsecas para satisfacer requisitos (ISO 9000:2000).

La norma UNE-EN ISO 8402 define el aseguramiento de la calidad (AC) como "el conjunto de acciones planificadas y sistemáticas implantadas dentro del sistema de calidad, y demostrables si es necesario, para proporcionar la confianza adecuada de que una entidad cumplirá los requisitos para la calidad" (ISO 8402:94).

La NCh ISO 17025:2005 en su capítulo 5 sobre "Requisitos Técnicos", en el punto 5.9 sobre "Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y/o calibración"; indica que:

"El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y/o calibraciones llevados a cabo. Los datos resultantes deben ser registrados en forma tal que se puedan detectar las tendencias y, cuando sea posible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Dicho seguimiento debe ser planificado y revisado y puede incluir, entre otros, los elementos siguientes (NCh ISO 17025. Of 2005):

- a) Uso regular de materiales de referencia certificados y/o un control de la calidad interno utilizando materiales de referencia secundarios;
- b) Participación en comparaciones interlaboratorios o programas de ensayos de aptitud;
- c) Ensayos o calibraciones replicados utilizando el mismo método o métodos diferentes;
- d) Repetición del ensayo o de la calibración de los ítems retenidos;
- e) Correlación de los resultados para diferentes características de un ítem.

La adopción de un sistema de gestión de calidad es una decisión estratégica de la organización, pero este está en cierto modo influenciado por la competencia tanto a nivel nacional como internacional, permitiéndoles que los requisitos de los clientes sean cumplidos.

En el caso de los materiales de referencia, los productores de éstos además de cumplir con los requisitos de la Guía ISO/IEC 25 y la serie ISO 9000, también deberían tener un sistema que comprenda lo siguiente (NCh 2448. Of 2000):

- a) Disposiciones para asegurar la elección adecuada (rango de tamaño de partícula, rango de concentración de los materiales de referencia postulantes);
- b) Procedimiento de preparación;
- c) Obtención del grado requerido de homogeneidad del material de referencia;
- d) Evaluación de la estabilidad del material de referencia;
- e) Procedimientos para la caracterización
- f) Obtención de la trazabilidad a patrones nacionales o internacionales;
- g) Asignación de los valores de propiedad, incluyendo la preparación de certificados o declaraciones conforme a la Guía ISO 31 cuando corresponda;
- h) Disposiciones para asegurar instalaciones para almacenamiento adecuadas;
- i) Disposiciones para instalaciones de envasado y rotulación apropiados; procedimientos de envasado y despacho y servicio al cliente (NCh 2448. Of 2000).

1.5. Materiales de referencia. Propiedades analíticas. Uso, ventajas

Un Material de Referencia (MR) es un: “material o sustancia en que uno o varios valores de la(s) propiedad(es) es (son) suficientemente homogéneo(s) y bien definido(s) para permitir su uso para calibrar un aparato, evaluar un método de medición o asignar valores a materiales” (NCh 2444. Of 1999).

Un Material de Referencia Certificado (MRC) es un: “material de referencia acompañado de un certificado, en que uno o varios valores de la(s) propiedad(es) está(n) certificado(s) por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en que están expresados los valores de la propiedad y para la cual cada valor certificado está acompañado de una incertidumbre a un nivel de confianza indicado” (NCh 2444. Of 1999).

1.5.1. Usos de los MR o MRC

Los MRC o MR son usados como patrones de trabajo para:

- ◆ Certificar propiedades de instrumentos de medición y evaluar métodos de ensayo (NCh 2487. Of 2000).
- ◆ Verificar instrumentos de medición (NCh 2487. Of 2000).
- ◆ Determinar los errores de los resultados de medición (NCh 2487. Of 2000).
- ◆ Calibrar instrumentos de medición (NCh 2487. Of 2000).

- ◆ Determinar las magnitudes que caracterizan la composición o las propiedades de sustancias y materiales, por métodos comparativos (NCh 2487. Of 2000).

Los Materiales de Referencia son importantes en los laboratorios para asegurar la calidad de los resultados; en la medición analítica garantizan la exactitud de éstos, permiten que tenga una concordancia entre el resultado obtenido de una medida y el valor verdadero de la cantidad que se ha medido.

1.5.2. Propiedades de los MRC

Para que un cierto material pueda ser considerado como un MRC, tiene que cumplir una serie de propiedades. Las más importantes son:

- ◆ Trazabilidad
- ◆ Homogeneidad
- ◆ Estabilidad
- ◆ Incertidumbre

El alto costo de algunos materiales de referencia certificados se debe, fundamentalmente al hecho de que para dar seguridad en el valor certificado que se entrega, se requieren grandes cantidades de análisis lo que hace que cada MRC sea una muestra única, para matrices altamente especializadas. El uso de Materiales de Referencia Certificados habitualmente se restringe a contrastar la exactitud de los resultados generados por el laboratorio, la bondad de un determinado método analítico, calibrar instrumentos y aparatos, demostrar la equivalencia entre métodos, o detectar errores en la aplicación de métodos estandarizados.

En definitiva, su objetivo es evaluar si un sistema de medida se encuentra bajo control estadístico.

1.5.3. Ventaja de usar MRC

Los Materiales de Referencia son una buena herramienta para control de calidad de los resultados en los ensayos y calibraciones; permitiendo mejorar la competencia técnica referida en la acreditación.

En la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 se especifica que un laboratorio debe disponer de procedimientos de control de calidad para comprobar la validez de los ensayos y calibraciones realizados. Los datos obtenidos deben registrarse de forma que se pueda detectar tendencias y, siempre que sea posible, deben aplicarse técnicas estadísticas para analizar los resultados. Estos controles deben ser planificados y revisados, y pueden incluir, pero no estar limitados, al uso habitual de MRC y/o controles de calidad que empleen MR secundarios (Díaz, 2007).

1.6. Pruebas de aptitud y ejercicios colaborativos

Según la ISO/IEC 17025:2005, un laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para monitorear la validez de los ensayos y las calibraciones que realiza. Este monitoreo puede incluir la participación en comparaciones interlaboratorio o en programas de ensayos de aptitud, pero también otros medios, por ejemplo, el uso regular de materiales de referencia certificados o de ensayos o calibraciones replicados usando el mismo o diferentes métodos. De esta manera el laboratorio puede proveer evidencias de su competencia a sus clientes y al organismo de acreditación (ILAC P9-2005).

El Ensayo de Aptitud (EA) es la determinación del desempeño de un laboratorio en la realización de calibraciones o ensayos o del desempeño de un organismo de inspección en los ensayos a través de la comparación interlaboratorio (ILAC P9-2005).

La Comparación Interlaboratorio (CIL) es la organización, ejecución y evaluación de calibraciones / ensayos de los mismos artículos de calibración / ensayo o de otros similares por dos o más laboratorios de acuerdo a condiciones predeterminadas (ILAC P9-2005).

En Chile, la institución encargada de regular estos ensayos, es la división de metrología del Instituto Nacional de Normalización. Además de su rol como Unidad de Coordinación y Supervisión (UCS) de la Red Nacional de Metrología (RNM), coordina las actividades involucradas en la operación de un programa de ensayo de aptitud, que

tienen su origen a nivel nacional, subregional y regional con la finalidad de poner esta actividad al servicio de los laboratorios de ensayo y calibración del país (INN, 2008).

Los EA son una herramienta de aseguramiento de la calidad de los Laboratorios de Ensayo (LE's) y Laboratorios de Calibración (LC's) que se constituyen parte del proceso de evaluación, para establecer su competencia a efectos de otorgar o mantener su acreditación (INN, 2008).

A nivel internacional y cada vez con mayor fuerza, los EA forman parte de la evaluación de acreditación que realizan las Entidades Nacionales de Acreditación (ENA's como el INN) que dan validez, reconocimiento y trazabilidad internacional dentro de contexto de los Acuerdos de Reconocimiento Mutuo (MRA's) y demostración de las Mejores Capacidades de Medición (CMC's) para ser reconocidas por los pares correspondientes e incluidas finalmente en la Key Comparison Data Base (KCDB) (INN, 2008).

Participar un EA permite evaluar un método analítico, definir los parámetros de precisión, exactitud, límite de detección y porcentaje de recuperación, de cada uno de los laboratorios participantes (INN, 2008). Por lo mismo la importancia de participar regularmente en ensayos de aptitud y obtener resultados satisfactorios radica en que entrega a los laboratorios elementos de su desempeño técnicamente evaluados de manera independiente y le permite compararse con sus pares a nivel nacional o internacional, pudiendo de este modo, establecer estrategias de mejora de su gestión y de su capacidad analítica.

II. MATERIALES Y METODOS

2.1. Área de obtención de muestra de sedimento marino

Se procedió a obtener una muestra de sedimentos marinos, a la que nombramos como candidato a material de referencia. La misma consistió en una muestra compuesta procedente de muestras puntuales, recolectadas en puntos de la Región de Los Lagos, Chile; según un programa de muestreo previamente establecidos para el proyecto CENMA – SERNAPESCA INNOVA CHILE (Desarrollo e implementación de un modelo de vigilancia ambiental para el Sernapesca tendiente a una certificación ambiental de zonas marinas acuícolas). La región de Los Lagos se extiende entre los paralelos 40°13' y el 44°3' de latitud sur y entre las coordenadas 74°49' a 71°34' de longitud oeste, abarcando desde el océano Pacífico hasta la cordillera de los Andes. Comprende 48.584,5 Km² de superficie, que administrativamente se distribuyen en cuatro provincias: **Osorno** con el 19% de esa superficie, **Llanquihue** con el 30,6%, **Chiloé** con el 18,9% y **Palena** con el 31,5%. Estas provincias se dividen a su vez en treinta comunas. La región de Los Lagos posee el 6,7 % de la superficie de Chile Continental.

El muestreo se realizó en 48 centros de acuicultura, en las zonas de impacto de las balsas, en las provincias de Llanquihue y Chiloé.

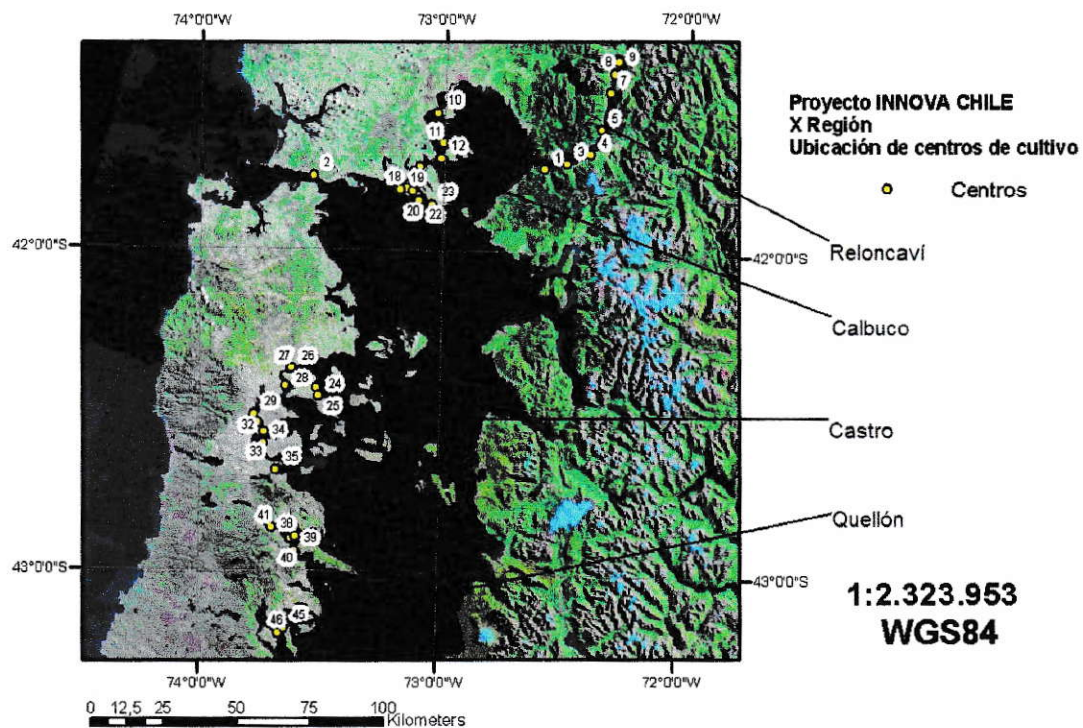


Figura 1. Área de obtención de muestras. Mapa físico región de Los Lagos. Escala aproximada 1:2.323.953. Las muestras fueron recolectadas en cuatro sectores: Reloncaví, Calbuco, Castro y Quellón.

2.2. Diagrama procedimiento experimental

A modo de resumen se presenta un esquema desde el pre-tratamiento de la muestra hasta las submuestras de ensayo y sus duplicados, incluido la cuantificación en EAA llama e ICP-OES y la preparación de las curvas de calibración de las mismas.

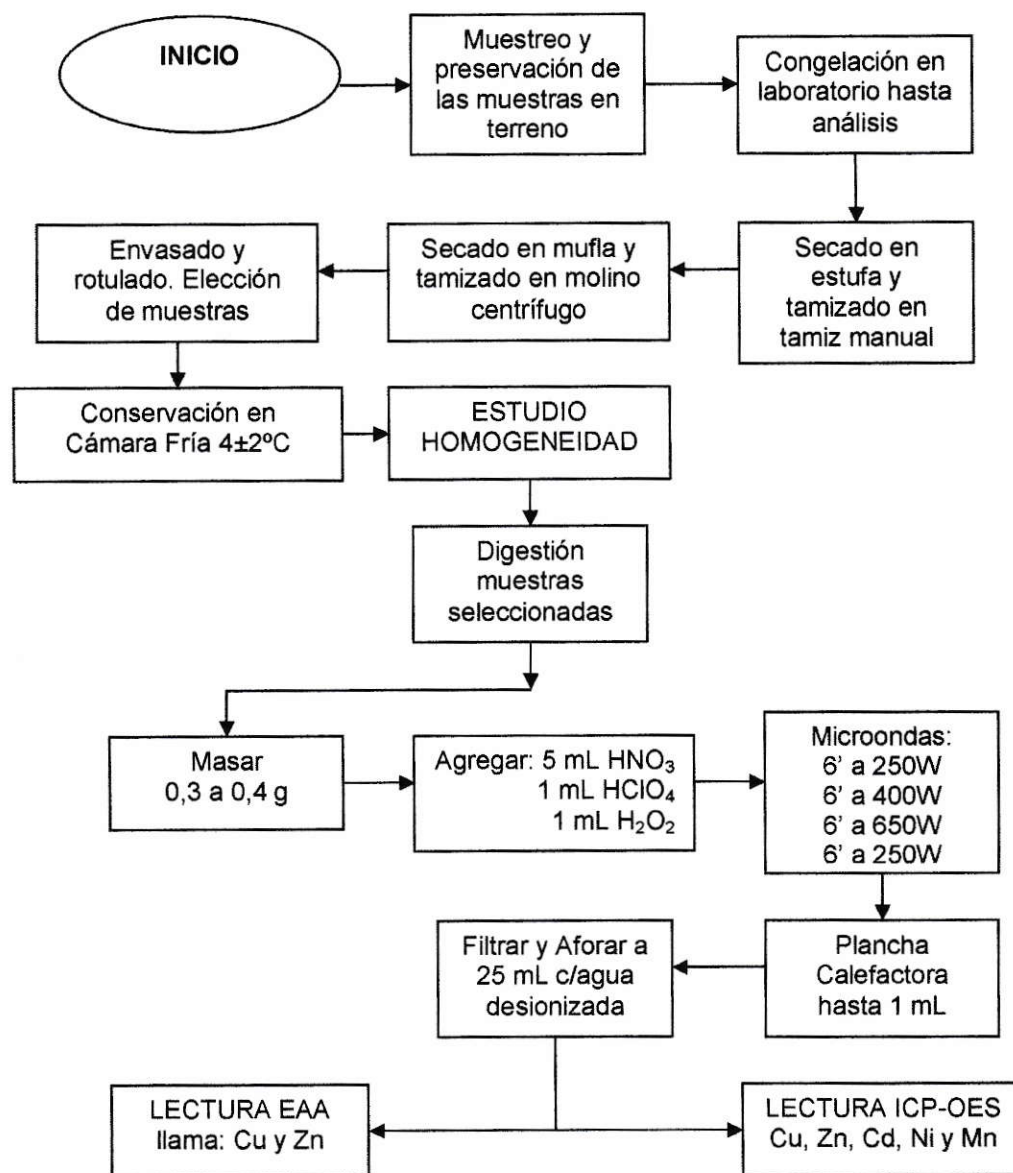


Figura 2. Esquema resumen del pretratamiento del candidato a material de referencia.

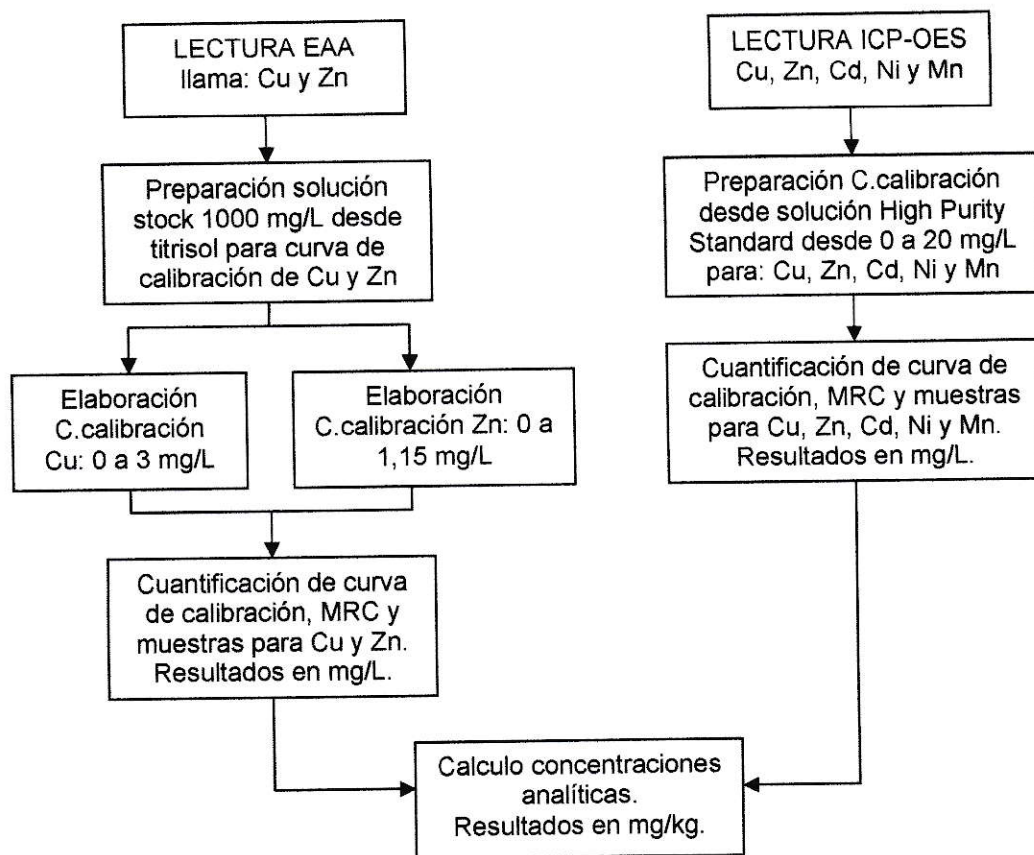


Figura 3. Esquema resumen de la cuantificación del candidato a material de referencia.

2.3. Preparación de material de referencia

Debido a que los análisis de las muestras se realizan lejos del sitio de colección, se siguen ciertos protocolos de transporte. En el caso de las muestras de sedimento, éstas fueron vaciadas en bolsas con cierre hermético y congeladas hasta su llegada al laboratorio.

En el laboratorio, las muestras fueron preservadas en un congelador a -10°C hasta su análisis. Al momento de analizarlas fueron sacadas de las bolsas plásticas y puestas en una estufa Thelco modelo 160DM en platos de porcelana a una temperatura de 30°C durante dos días aproximadamente hasta la completa eliminación de agua. Posteriormente las muestras son tamizadas en un tamiz Retsch mesh 35 ($0,5\ \mu\text{m}$), para descartar los granos de mayor tamaño, y recolectadas en bolsas plásticas con cierre hermético. Después se llevaron a la mufla Fisher Scientific a una temperatura de 450°C en crisoles de porcelana por un tiempo de cinco horas para la eliminación de materia orgánica. Los metales como As, Se y Hg los cuales a la temperatura de 450°C se volatilizan, no se consideraron en este trabajo.

Después las muestras secas se reúnen y se llevan a un molino centrifugo Retsch Modelo ZM200 de criba anular $0,25\ \mu\text{m}$ y 6000 rpm para disminuir aun más el tamaño de partícula. Luego se colocan en un mezclador tipo pantalón o V (Figura 4) durante un tiempo de 30 minutos para un mezclado uniforme máximo de la muestra, la cual se comprobará más adelante.

El proceso de envasado es realizado tomando pequeñas cantidades de muestra (muestreo representativo) y llenando 192 tubos. En todo el proceso se utilizan materiales de vidrio y plástico para evitar la contaminación en las muestras. Finalmente las muestras son rotuladas según el código DMR-166-2007-XYZ (de 001 a 192) y se llevan para su conservación a una cámara fría, con temperatura de 4°C para proceder a la determinación de la concentración de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn. Las muestras seleccionadas para el análisis de homogeneidad fueron: DMR-166-2007-XYZ (001, 010, 020, 030, 040, 050, 060, 070, 080, 090, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 192).

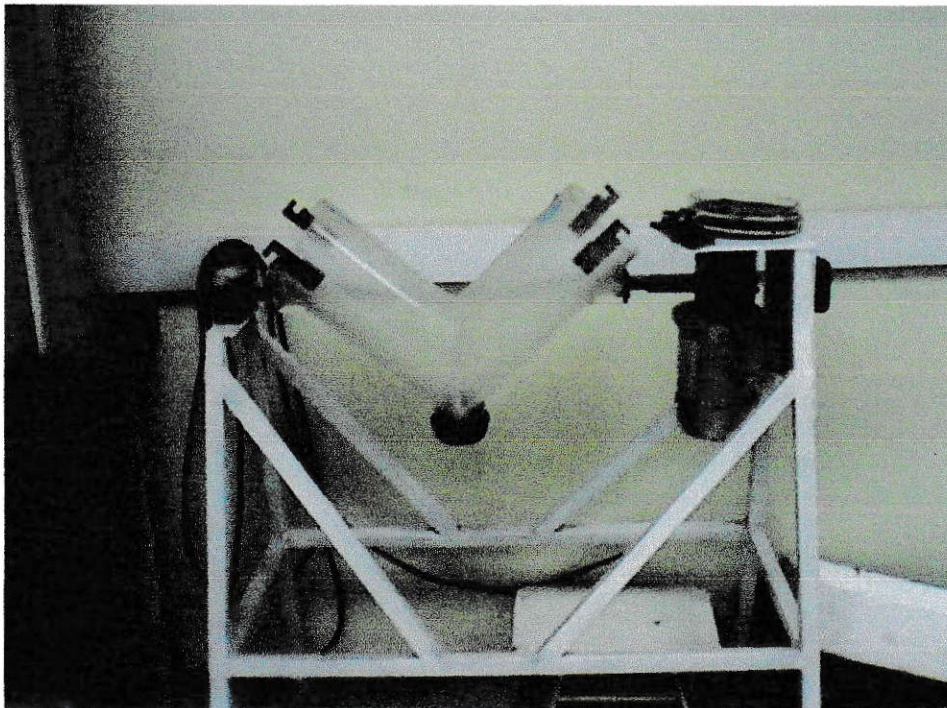


Figura 4. Mezclador de pantalón o V.

2.4. Concentración de metales

Las concentraciones de los metales presentes en el material de referencia en preparación, se cuantificó, previa digestión con ácidos fuertes asistida por microondas luego con espectrometría de absorción atómica con llama (EAA) y plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para las muestras y trazabilidad del MRC.

2.4.1. Digestión de las muestras

En una balanza analítica Precisa Modelo 205 A SCS previamente calibrada con masas patrón Denver Instrument Company Class 2 (1 mg a 100 g) (Figura 5), se pesaron entre 0,3 y 0,4 g de muestra tomando porciones de la parte superior e inferior del tubo que la contiene (lo anterior constituye la submuestra de ensayo y su duplicado). Esta masa de muestra se colocó en un digestor apropiado de teflón, al que se agregaron 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 65% Merck, 1 mL de ácido perclórico (HClO_4) al 70% y 1 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%; se procedió a cerrar los recipientes y se colocaron en el digestor de microondas Milestone MLS 1200 Mega (Figura 6). Para la digestión se utilizó el programa recomendado para sedimentos marinos, de acuerdo a lo indicado en la Tabla 1:

Tabla 1. Programa digestión microondas para sedimentos marinos

Tiempo (minutos)	Potencia (W)
6	250
6	400
6	650
6	250
5	Ventilación

**Figura 5.** Masas patrón Denver Instrument Company Class 2

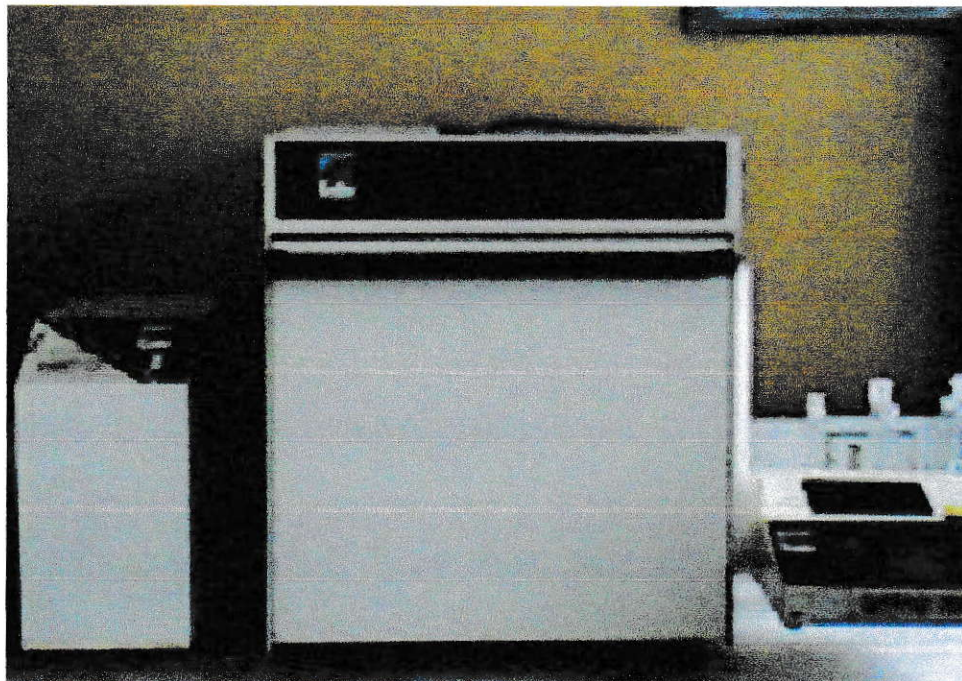


Figura 6. Microondas Milestone MLS-1200 Mega

Una vez finalizada la digestión, los tubos de teflón fueron sacados y enfriados a temperatura ambiente. Los que fueron posteriormente colocados en una plancha calefactora Fischer Scientific para permitir la reducción del volumen remanente y quedaran aproximadamente 1 mL. Posteriormente se dejan enfriar y se filtran las muestras por filtración simple con papel grado cuantitativo Whatman 40 diámetro 11 cm y porosidad media; el filtrado se recoge en matraces de 25 mL que se aforan con agua desionizada calidad Nanopure 18 M Ω .

2.4.2. Espectroscopía de absorción atómica con llama

La espectroscopia de absorción atómica con llama es una técnica analítica, ampliamente usada, para la determinación de elementos trazas en sedimentos y materiales ambientales diversos (ILMAS-016, 2007).

Esta técnica permite la determinación de metales en sedimentos marinos, previa digestión con ácidos concentrados a altas temperaturas y con asistencia de microondas (ILMAS-016, 2007).

2.4.2.1. Validación del Método

Para la determinación de Cu y Zn del MRC por EAA llama, se utilizó un método ya validado por el Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental (LQRMA) de CENMA, según los instructivos ILMAS-016 “Determinación de Cu total en sedimentos marinos por Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama” e ILMAS-018 “Determinación de Zn total en sedimentos marinos por Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama”, con referencias del manual del usuario “Methods Manual Unicam Atomic Absorption Spectrometry del equipo de absorción atómica UNICAM 939; 1993.

2.4.2.2. Equipo y reactivos

Para la determinación de Cu y Zn total (los valores totales de concentración de metales en un sedimento representan umbrales de concentración difícilmente

alcanzables en condiciones naturales o incluso en eventos de contaminación ya que se obtienen de analizar muestras sometidas a condiciones extremas de temperatura y concentraciones de ácidos fuertes, ILMAS-017, 2007) del MRC (Figura 7) en sedimentos marinos por espectroscopia de absorción atómica con atomización de llama, se necesitaron:

- ◆ Plancha de calentamiento Fisher Scientific.
- ◆ Horno microondas Milestone MIs 1200 mega.
- ◆ Balanza analítica Precisa 205 A SCS.
- ◆ Espectrofotómetro de Absorción atómica UNICAM 939 Solaar. El sistema de atomización del espectrofotómetro es de llama, los gases combustibles que usa son: aire a una presión de 30 psi y acetileno a 9 psi. Las fuentes son lámparas de cátodo hueco de cobre y zinc y utiliza corrección de fondo de lámpara de deuterio; las longitudes de onda son: Cu (324,8nm) y Zn (231,9nm).

Los parámetros de operación se ajustan por el software del equipo hasta obtener respuesta optimizada en la señal de absorbancia (ILMAS-016 & ILMAS-018, 2007).

Los reactivos utilizados son: HNO₃ concentrado 65% (p.a) densidad 1,39 kg/L, agua desionizada calidad nanopure 18MΩ, titrisol Merck 1000 mg/L (de elemento a analizar, Cu y Zn).

La curva de calibración se realizó desde el titrisol de 1000 mg/L y con sucesivas diluciones hasta obtener concentraciones de: 0; 0,3; 0,6; 0,9, 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0 mg/L para cobre y 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,65; 0,8; 0,95 y 1,15 mg/L para zinc; ambos estándares fueron aforados con solución de HNO₃ al 10% (ILMAS-016 & ILMAS-018, 2007).

2.4.2.3. Controles de calidad

Los controles de calidad sirven para confirmar y documentar los resultados tal que éstos sean confiables. La frecuencia de análisis y su respectiva inserción de controles de calidad se ajustaron a lo indicado en los procedimientos del LQRMA de CENMA FL-050 (Tabla 2). Según los procedimientos, se incluyeron en las mediciones de las veinte muestras y sus veinte duplicados, cuatro blancos y cuatro MRC (Material de Referencia Certificado de sedimentos marinos High Purity Standards, (Anexo 1, sección 1.1). Los criterios de aceptabilidad de estos controles de calidad se manejarán según:

- ◆ Blancos: valores <LDM.
- ◆ Duplicados: $\leq 20\%$ expresado en mg/kg.
- ◆ Curva de Calibración: $r \geq 0,995$.
- ◆ Material de Referencia Certificado: % de recuperación según certificado del material (ILMAS-016 & ILMAS-018, 2007).

Tabla 2. Inserción de controles de calidad. Realizados según procedimientos de LQRMA FL-050

Nº de Muestras	Nº de Blancos	Nº de MR o MRC	Numero de ⁽¹⁾
1 – 5	1	1	0
6 – 10	1	1	1
11 - 20	2	2	2

(1) Duplicados, spike.

2.4.3. Espectroscopía de plasma inductivamente acoplado

La Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma con Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica ampliamente usada para la determinación de elementos trazas en todo tipo de matrices líquidas (agua potable y naturales), residuos industriales líquidos, lixiviados (TCLP), suelos, lodos y sedimentos previa digestión ácida. El método es aplicable a distintos metales analizados en los laboratorios de CENMA (ILMAL-019, 2007).

2.4.3.1. Validación del método

El método está anteriormente validado por el LQRMA de CENMA como se dijo primeramente (punto 3.3.2.1).

2.4.3.2. Equipo y reactivos

Para la determinación de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn total en sedimentos marinos por ICP-OES, se necesitaron los mismos equipos antes nombrados (punto 3.3.2.2) e:

- ◆ ICP-OES Optima 3300 XL-Perkin Elmer con plasma de argón a una presión de 80 psi. El gas de purga del sistema óptico es nitrógeno a 80 psi de presión y el gas shear o de corte es aire a 80 psi de presión, el equipo posee un recirculador de agua (CFT-33) a 10°C y 46 psi.

Las longitudes de onda utilizadas por cada metal en la técnica de ICP-OES se presentan en negrita en la Tabla 3.

Tabla 3. Longitudes de onda para ICP-OES. Según Instructivo LQRMA ILMAL-019

Elemento	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
Cadmio	226,502	214,440	
Zinc	202,548	213,857	
Cobre	224,700	324,752	
Níquel	221,648	232,003	341,4
Manganeso	257,610	259,372	

Los reactivos utilizados son: HNO₃ concentrado 65% (p.a) densidad 1,39 kg/L, agua desionizada calidad nanopure 18M Ω , multiestándar de calibración High Purity Standard de 100 mg/L que incluye los elementos a determinar.

La curva de calibración se realizó desde el multiestándar y con sucesivas diluciones hasta obtener concentraciones de: 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 mg/L; los estándares fueron aforados con solución de HNO₃ al 1% (ILMAL-019, 2007).

2.4.3.3. Controles de calidad

Los controles de calidad utilizados en la lectura por ICP-OES fueron los mismos tomados para EAA llama (punto 3.3.2.3).

2.5. Caracterización de material de referencia

2.5.1. Trazabilidad de las mediciones

La trazabilidad del material de referencia en preparación se demostró con un material de referencia certificado de sedimentos marinos (Figura 7). Ésta se calculó al realizar la homogeneidad de las muestras.

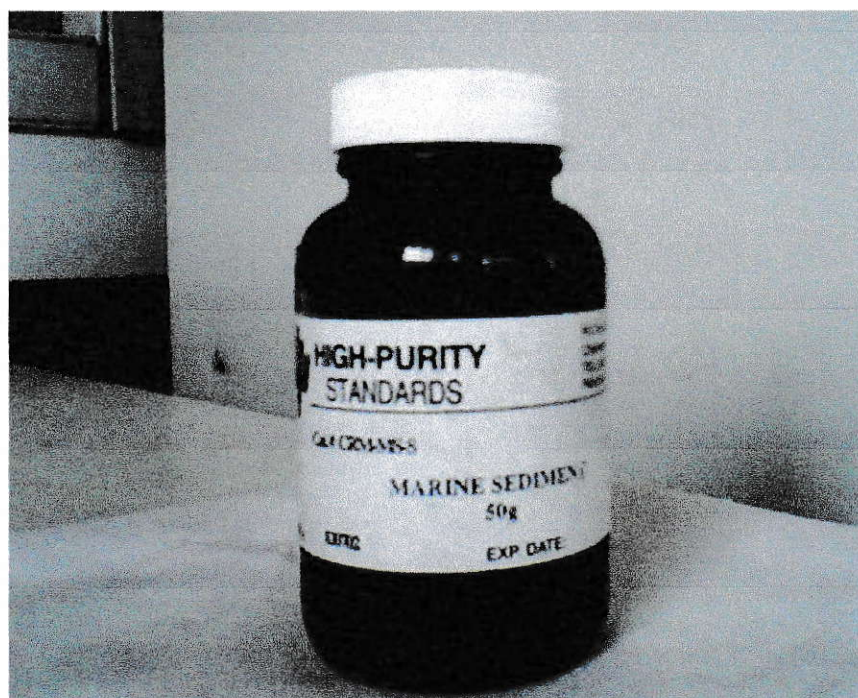


Figura 7. Material de Referencia Certificado de sedimento marino

Una vez que se ha seleccionado la referencia que se adecua a las necesidades para verificar la trazabilidad de los resultados, se ha de proceder a la comparación entre el valor de la referencia y los resultados proporcionados con el procedimiento analítico para asegurar de una manera efectiva la trazabilidad de los resultados a la

referencia. A diferencia de la verificación de la trazabilidad en medidas físicas, donde se suele tener una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, en medidas químicas se suele tener una sola comparación con la referencia utilizada. La forma de asegurar la trazabilidad puede variar ligeramente dependiendo de la referencia utilizada, aunque siempre seguirá unos parámetros generales. Es importante puntualizar que no se debería proceder al análisis de muestras desconocidas hasta que no se haya verificado la trazabilidad del procedimiento analítico (Riu y col, 2005).

Generalmente, el proceso de verificación de la trazabilidad acaba en una comparación estadística entre los valores de la referencia y los valores proporcionados por el procedimiento analítico (Riu y col, 2005).

Esta comparación estadística se llevó a cabo mediante las incertidumbres expandidas U_{MRC} de cada valor que se indican en el certificado del MRC. Éste explica además, en una nota, cómo se ha obtenido la incertidumbre. En la mayoría de los casos, el factor de cobertura se indica explícitamente. La incertidumbre típica u_{MRC} , del valor certificado se obtiene dividiendo la incertidumbre expandida indicada por el factor de cobertura (Linsinger, 2006).

De conformidad con los requisitos ISO/IEC 17025, es preciso conocer la incertidumbre de cada medición. En ausencia de una evaluación completa de la incertidumbre, se cuenta con varias aproximaciones para estimarla en las medidas (Linsinger, 2006).

- a. Puede utilizarse como estimación aproximada de la u_m la desviación típica de la reproducibilidad del mismo laboratorio determinada, por ejemplo, a partir de gráficos de control de calidad (Linsinger, 2006).
- b. Puede usarse la desviación típica de la reproducibilidad determinada a partir de otras fuentes (informes de certificación disponibles en www.erm-crm.org o una comparación entre laboratorios), una vez comprobado que las características del laboratorio son equivalentes a las de los participantes en el estudio en cuestión (Linsinger, 2006).
- c. Puede usarse la desviación típica de las medidas a lo largo de un periodo de tiempo más largo como estimación aproximada. Habitualmente esta estimación subestima la incertidumbre real (Linsinger, 2006).

2.5.2. Homogeneidad

Un Material de Referencia debe ser homogéneo y estable por ello se realizan procedimientos que permiten demostrar estadísticamente que esto es posible.

El estudio de homogeneidad tiene por objeto establecer si el material en su constitución y preparación resulta ser homogéneo para el análisis en cuestión.

La determinación de homogeneidad se basó en el establecido en la ISO/DIS 13528:2002, que indica:

- ◆ Preparar el batch de muestras para una ronda de pruebas de aptitud, asegurando que hay suficientes muestras para los participantes en el sistema y para comprobar la homogeneidad.
- ◆ Seleccionar un número g de las muestras en su forma final envasados al azar, donde $g \geq 10$.
- ◆ Preparar dos porciones de cada una de las muestras usando una técnica apropiada para la verificación, la cual minimice las diferencias entre las porciones de las muestras.
- ◆ Tomar las porciones de ensayo 2g en un orden aleatorio, obtener un resultado de medición en cada uno, completando el conjunto de serie de mediciones en condiciones de repetibilidad. Estas condiciones incluyen: mismo procedimiento de medición (descrito anteriormente, punto 3.3.1), mismo analista, mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones (EAA llama o ICP-OES), mismo lugar de análisis y repetición dentro de un periodo de tiempo corto.
- ◆ Calcular la media general X , la desviación estándar dentro de las muestras (2g) y la desviación estándar entre las muestras

Los criterios para establecer la homogeneidad son por comparación de la desviación estándar entre las muestras (S_S) y la desviación estándar para el material de referencia (S_{CV}) o el valor obtenido para la desviación estándar de la muestra establecida en una intercomparación (S_{CIL}) a partir de los resultados de los diferentes laboratorios (ILMR-005, 2006).

El valor de S_{CV} se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{CV} = V.P. \times \frac{0,3 \times CV}{100} \quad \text{Ec/1/}$$

Donde:

- ♦ V.P. = valor de preparación; es la concentración teórica obtenida para una preparación, proveniente del calculo teórico de las concentraciones.
- ♦ CV = coeficiente de variación; es el valor de la variación para la medición expresado en porcentaje. Los CV se determinaron arbitrariamente.

Las muestras se considerarán homogéneas si:

$$S_s \leq 0,3 \times S_{CV} \quad \bullet \quad S_s \leq 0,3 \times S_{CIL} \quad \text{Ec/2/}$$

2.6. Herramientas estadísticas

2.6.1. Determinación de concentraciones analíticas

Los valores de concentración obtenidos por las técnicas de EAA e ICP se reportan como base de materia seca. La cuantificación se realizó utilizando la curva de calibración, haciendo un grafico de concentración versus absorbancia en el caso de EAA y concentración versus emisión para ICP-OES; las concentraciones de las muestras fueron conocidas interpolando los valores de absorbancia o emisión en el grafico.

La recta obtenida del grafico de calibración fue:

$$X = m \times C + n \quad \text{Ec/3/}$$

Donde:

- ◆ X = Absorbancia (EAA) o Emisión (ICP)
- ◆ C = Concentración (mg/L)
- ◆ m = pendiente
- ◆ n = intercepto

La curva de calibración es lineal en valores bajos de absorbancia y cada elemento tiene un rango ideal de linealidad, por lo tanto se debe preparar la curva de calibración ocupando este rango y la muestra debe ser diluida en caso necesario.

La concentración final se calcula por la siguiente formula (ILMAS-016/018 & ILMAL-019, 2007):

$$C_{final(mg/kg)} = \frac{C_{equipo(mg/L)} \times V_{aforo}}{\left(masa - \left(\frac{\%humedad \times masa}{100} \right) \right)} \quad \text{Ec/4/}$$

Donde:

- ◆ C_{final} = Concentración (en mg/kg) calculada en ecuación xy
- ◆ C_{equipo} = Concentración (en mg/L) de lectura del equipo
- ◆ V_{aforo} = Volumen de aforo de las muestras, 25mL
- ◆ $masa$ = masa (en g) de las muestras
- ◆ $\%humedad$ = si es >1%, se consideran las muestras húmedas.

Si existe factor de dilución la concentración encontrada debe ser multiplicada por el factor de dilución para encontrar la concentración verdadera.

2.6.2. Trazabilidad

El cálculo de trazabilidad se realizó según el trabajo “Comparación del resultado de una medida con el valor de referencia certificado” (Linsinger, 2005).

Después de efectuar una medida de un material de referencia certificado (MRC), se puede calcular el valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medición y el valor certificado de la siguiente manera:

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| \quad \text{Ec/5/}$$

Donde:

- ◆ Δ_m = valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medida y el valor certificado.
- ◆ c_m = valor medio de la medición.
- ◆ c_{MRC} = valor certificado

Las medidas llevan asociada una incertidumbre u_m , del mismo modo que el material de referencia certificado u_{MRC} , que se precisa en el certificado; éstas se calculan:

$$u_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \text{ y } u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k} \quad \text{Ec/6/}$$

Donde:

- ◆ s = desviación estándar de las medidas.
- ◆ n = numero de medidas
- ◆ U_{MRC} = desviación estándar del material de referencia certificado.

La incertidumbre de Δ_m es u_Δ , que se calcula de la siguiente manera:

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{MRC}^2} \quad \text{Ec/7/}$$

La incertidumbre expandida (U_Δ), que corresponde a un intervalo de confianza de aproximadamente un 95%, se obtiene:

$$U_\Delta = k \times u_\Delta \quad \text{Ec/8/}$$

El factor de cobertura (k), normalmente es igual a 2.

Donde u_Δ es la incertidumbre expandida de la diferencia entre el resultado y el valor certificado. Para comprobar la certeza del método, se compara Δ_m con U_Δ : si $\Delta_m \leq U_\Delta$, no existe diferencia significativa entre el resultado de la medida y el valor certificado.

Así se obtienen las incertidumbres del material de referencia certificado, al cual se le determinaron las concentraciones de cobre, zinc, níquel y manganeso usando el mismo procedimiento que para las muestras. Con las concentraciones e incertidumbres

determinadas se comparan ambos valores para establecer la validez del método usado.

2.6.3. Determinación de homogeneidad de las muestras

La homogeneidad de las muestras se calculó según la Guía ISO/DIS 13528:2002.

Para eso, se compararon los valores de las veinte muestras con sus duplicados, con respecto a sus promedios (X), la desviación estándar entre frascos (S_x) y entre todas las muestras (S_w).

Los datos para comprobar la homogeneidad están representados por (ISO/DIS 13528:2002):

$$X_{t,k} \quad \text{Ec/9/}$$

Donde:

- ◆ t representa la muestra ($t = 1, 2, \dots, g$)
- ◆ k representa la porción de ensayo ($k = 1, 2$)
- ◆

El promedio de las muestras se definió como (ISO/DIS 13528:2002):

$$\frac{X_t = (X_{t,1} + X_{t,2})}{2} \quad \text{Ec/10/}$$

La diferencia entre muestra y duplicado como (ISO/DIS 13528:2002):

$$W_t = |X_{t,1} - X_{t,2}| \quad \text{Ec/11/}$$

El promedio general de las muestras (ISO/DIS 13528:2002):

$$X = \frac{\sum X_i}{g} \quad \text{Ec/12/}$$

La desviación del promedio de las muestras (ISO/DIS 13528:2002):

$$S_x = \frac{\sqrt{\sum (X_i - X_{..})^2}}{(g-1)} \quad \text{Ec/13/}$$

y la desviación estándar entre muestra y duplicado (ISO/DIS 13528:2002):

$$S_w = \frac{\sum W_i^2}{2g} \quad \text{Ec/14/}$$

Por ultimo, se calculó la desviación estándar general (ISO/DIS 13528:2002):

$$S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2 / 2)} \quad \text{Ec/15/}$$

Se designó un Coeficiente de Variación Relativa (CVR) de 15% para las muestras, de acuerdo a la experiencia del laboratorio en los análisis con muestras sólidas. Se trata de designar un valor lo más pequeño posible para evitar que los valores estén dispersos.

El valor de referencia se calculó de acuerdo a la siguiente formula:

$$\text{Valor de Referencia} = \frac{X_i \times 0,3 \times CVR}{100} \quad \text{Ec/16/}$$

Finalmente la comprobación de la homogeneidad de las muestras viene dado por:

$$\text{"Si: } S_s \leq \text{Valor de Referencia"}$$

Las muestras se consideran Homogéneas, de lo contrario son no homogéneas.

2.6.4. Procedimiento normalizado para comparaciones interlaboratorios

Para obtener el valor de concentración esperado para los metales determinado por los laboratorios participantes del ejercicio colaborativo; primero se realiza una prueba de Dixon para rechazar los valores extremos o sesgados (CENMA, 2008).

El número asignado de cifras decimales al valor esperado proviene de la aplicación de la estadística, y está determinado por el redondeo máximo de la desviación estandar dividida por 10 (CENMA, 2008).

Para otorgarles un puntaje final a los laboratorios participantes, se calcula el valor de *Cota-z* (ISO/DIS 13528, 2005).

$$|Cota - z| = \frac{X - VA}{EA} \quad \text{Ec/17/}$$

Donde:

- ◆ X = Promedio de los resultados entregados por el laboratorio participante.
- ◆ VA = Valor Esperado
- ◆ EA = Variación Esperada

Un elevado valor de *Cota-z* indica una mayor desviación del resultado de un laboratorio respecto del valor esperado para una muestra. El valor de *cota-z* se redondea a una cifra decimal (CENMA, 2008).

Para obtener EA se calcula de la siguiente forma:

$$EA = \frac{VA \times \%CV}{100} \quad \text{Ec/18/}$$

Donde:

- ◆ %CV = Coeficiente de Variación Relativo

El coeficiente de variación relativo de cada metal determinado arbitrariamente para determinar el valor de Cota-z se presenta en la siguiente Tabla 4, (CENMA, 2008):

Tabla 4. Coeficientes de variación para los metales

Metal	%CV
Cu, Zn, Ni y Mn	15%
Cd	20%

Finalmente a los valores de cota-z obtenidos por los laboratorios se les asigna un puntaje e interpretación de estos, los cuales se muestran a continuación (CENMA, 2008):

Tabla 5. Valores de cota-z para el ejercicio colaborativo, los puntajes e interpretaciones asociadas

Rango de Cota-z	Puntaje	Interpretación
$ Cota-z \leq 1$	5	Satisfactorio
$1 < Cota-z \leq 2$	4	Satisfactorio
$2 < Cota-z \leq 3$	3	Cuestionable
$3 < Cota-z $	0	Insatisfactorio

A los laboratorios que no entregaron resultados o no participaron de algún parámetro se les asignó un puntaje de "0*" (CENMA, 2008).

III. RESULTADOS

3.1. Propiedades del material de referencia

3.1.1. Trazabilidad

Para asignar los valores de concentración de las muestras de metales se utilizó un Material de Referencia Certificado “High Purity Standards” Certified Reference Material, Marine Sediment, N° Catalogo CRM-MS-S N° lote 830702 (Anexo 1). Este material de referencia es del Puerto de Charleston en Carolina del Sur, EE.UU. Los valores certificados están basados en los resultados de 5 a 30 determinaciones por dos técnicas analíticas independientes y el valor de incertidumbre expresado como una desviación estándar con un 95% de confianza.

Los valores de concentraciones del MRC de sedimento marino para los metales: Cu, Zn, Ni, Cd y Mn y las longitudes de onda ocupadas en los equipos de EAA llama e ICP-OES se presentan a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 6. Concentraciones MRC y longitudes de onda para EAA llama e ICP-OES

Metal	Concentración (µg/g)	λ (nm) EAA llama	λ (nm) ICP-OES
Cu	35,5 ± 6,0	324,8	224,7
Zn	157 ± 20	213,9	213,9
Ni	35,2 ± 4,8	---	341,5
Cd	0,3 ⁽¹⁾	---	226,5
Mn	448 ± 30	---	259,4

(1) Valor meramente informativo.

A partir de las concentraciones del MRC obtenidas en el estudio de homogeneidad que se realizaron al candidato a material de referencia se logró asegurar las mediciones realizadas en el estudio.

La trazabilidad determinada a través del MRC es una propiedad de un material de referencia. Se presentan los valores del MRC determinados a través de los valores del estudio de homogeneidad.

Tabla 7. Comparación entre valores de MRC teóricos y experimentales

Metal	Valores MRC	Valores Medidos MRC			
	(mg/kg)	EAA llama (mg/kg)	Numero de Mediciones	ICP-OES (mg/kg)	Numero de Mediciones
Cu	35,5 ± 6,0	35,4 ± 6,1	7	30,8 ± 7,0	5
Zn	157 ± 20	143 ± 24	4	153 ± 21	4
Ni	35,2 ± 4,8	---	---	33,6 ± 5,1	5
Mn	448 ± 30	---	---	466 ± 36	4

Los valores medidos de MRC presentados en la tabla anterior, corresponden a las lecturas en EAA llama e ICP-OES del MRC. Estos valores son similares al presentado en el certificado y por lo tanto aseguran las mediciones realizadas para las muestras. La cantidad de MRC que deben incluirse en cada batch de muestras digeridas y posteriormente cuantificadas va de acuerdo a los controles de calidad de CENMA según FLQ-50 (Tabla 2) para muestras en general; para 20 muestras del candidato a material de referencia con sus respectivos duplicados, en total 40, la cantidad de MRC que deben incluirse en el procedimiento y pasar por el mismo tratamiento que las muestras, es de 4. Los números de lecturas realizadas: 4 (en Zn y

Mn), 5 (en Cu ICP-OES y Ni) y 7 (Cu EAA llama), varían de acuerdo a la cantidad de veces que se intercalaron las submuestras independientes de MRC analizadas.

Los valores obtenidos del MRC son comparables con el valor medido de acuerdo a la incertidumbre expandida ($E_c/5/$ a $E_c/8/$), por lo tanto el método utilizado para la determinación de la concentración de las muestras de sedimento marino es útil para los propósitos del estudio.

El valor certificado de los 5 metales se muestra en la Tabla 7. Los valores de incertidumbre expandida se presentan a continuación.

Tabla 8. Comparación del valor medido con el certificado

	u_{MRC} (mg/kg)	u_m (mg/kg)	Δ_m (mg/kg)	u_{Δ} (mg/kg)	U_{Δ} (mg/kg)
Cu EAA	3	2,31	0,1	3,78	7,57
Zn EAA	10	12,0	14	15,62	31,24
Cu ICP	3	3,13	4,7	4,34	8,67
Zn ICP	10	10,5	4	14,5	29,0
Ni ICP	2,4	2,28	1,6	3,31	6,62
Mn ICP	15	18,0	18	23,43	48,86

u_{MRC} : incertidumbre MRC; u_m

Los valores de U_{Δ} son superiores a la diferencia entre los valores certificados y medido (Δ_m). Por consiguiente, el valor promedio medido no es significativamente distinto del valor certificado y es estadísticamente adecuado.

3.1.2. Homogeneidad

Los resultados del estudio de homogeneidad realizado el mes de octubre de 2007 se presentan a continuación. Este estudio se realizó según la Guía ISO/DIS 13528:2002.

3.1.2.1. Resultados por EAA

◆ Cobre

Tabla 9. Concentraciones y estadística del estudio para cobre por EAA (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	35,877	30,885	33,381	4,992	3,530
2	37,736	39,298	38,517	-1,563	1,105
3	26,008	30,936	28,472	-4,928	3,485
4	36,636	36,029	36,332	0,607	0,429
5	35,033	37,311	36,172	-2,278	1,611
6	35,854	37,157	36,505	-1,303	0,921
7	36,198	34,801	35,500	1,397	0,988
8	36,700	33,702	35,201	2,998	2,120
9	38,336	32,463	35,399	5,872	4,152
10	33,515	36,039	34,777	-2,524	1,784
11	33,869	33,159	33,514	0,710	0,502
12	37,950	32,526	35,238	5,424	3,835
13	33,768	38,589	36,179	-4,821	3,409
14	36,353	35,481	35,917	0,872	0,617
15	33,957	34,578	34,267	-0,621	0,439
16	35,301	35,493	35,397	-0,192	0,136
17	38,054	35,808	36,931	2,247	1,589

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 9 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para cobre de la Tabla 10.

Tabla 10. Estudio de homogeneidad para cobre por EAA (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	35,159
Sx	2,121
Sw	2,237
Ss	1,414
% CVR	15
Valor de Referencia	1,582

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de cobre realizada el mes de octubre de 2007.

♦ Zinc

Tabla 11. Concentraciones y estadística del estudio para zinc por EAA (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	85,897	77,017	81,457	8,879	6,279
2	78,140	85,526	81,833	-7,386	5,223
3	78,766	81,634	80,200	-2,868	2,028
4	85,520	76,567	81,043	8,953	6,331
5	82,587	83,112	82,850	-0,525	0,371
6	88,686	82,675	85,680	6,011	4,250
7	89,465	89,825	89,645	-0,360	0,254
8	83,793	90,091	86,942	-6,298	4,453
9	85,180	90,827	88,004	-5,646	3,993
10	79,234	90,677	84,955	-11,442	8,091
11	84,154	75,229	79,691	8,924	6,310
12	90,842	81,024	85,933	9,818	6,943
13	88,066	74,226	81,146	13,840	9,786
14	92,787	80,585	86,686	12,202	8,628
15	87,060	78,320	82,690	8,740	6,180
16	90,141	86,399	88,270	3,742	2,646
17	67,267	75,456	71,362	-8,190	5,791

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 11 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para zinc de la Tabla 12.

Tabla 12. Estudio de homogeneidad para zinc por EAA (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	83,435
Sx	4,386
Sw	5,777
Ss	1,598
% CVR	15
Valor de Referencia	3,755

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de zinc realizada el mes de octubre de 2007.

3.1.2.2. Resultados por ICP-OES

◆ Cobre

Tabla 13. Concentraciones y estadística del estudio para cobre por ICP-OES (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	34,931	31,852	33,392	3,079	2,177
2	30,995	31,270	31,133	-0,275	0,195
3	32,081	33,048	32,565	-0,968	0,684
4	33,447	30,529	31,988	2,917	2,063
5	34,514	31,784	33,149	2,730	1,931
6	32,836	32,565	32,701	0,270	0,191
7	33,793	33,918	33,855	-0,125	0,088
8	31,392	33,814	32,603	-2,423	1,713
9	30,930	33,103	32,016	-2,173	1,537
10	30,512	28,405	29,459	2,106	1,489
11	31,373	30,078	30,726	1,295	0,915
12	33,053	32,912	32,983	0,141	0,100
13	32,459	29,229	30,844	3,230	2,284
14	31,486	29,668	30,577	1,818	1,286
15	35,269	31,620	33,444	3,649	2,581
16	33,904	30,370	32,137	3,534	2,499
17	31,773	31,720	31,747	0,053	0,038

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 13 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para cobre de la Tabla 14.

Tabla 14. Estudio de homogeneidad para cobre por ICP-OES (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	32,077
Sx	1,202
Sw	1,561
Ss	0,475
% CVR	15
Valor de Referencia	1,443

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de cobre realizada el mes de octubre de 2007.

♦ Zinc

Tabla 15. Concentraciones y estadística del estudio para zinc por ICP-OES (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	103,319	108,625	105,972	-5,306	3,752
2	101,659	105,554	103,606	-3,895	2,754
3	92,623	100,261	96,442	-7,638	5,401
4	93,750	100,263	97,006	-6,513	4,605
5	102,439	104,270	103,355	-1,831	1,295
6	104,132	102,784	103,458	1,348	0,953
7	98,246	94,432	96,339	3,814	2,697
8	106,488	97,064	101,776	9,424	6,664
9	100,132	107,143	103,638	-7,010	4,957
10	95,230	93,924	94,577	1,307	0,924
11	108,660	95,520	102,090	13,140	9,291
12	95,432	100,199	97,816	-4,766	3,370
13	102,683	97,286	99,984	5,397	3,816
14	96,785	97,403	97,094	-0,618	0,437
15	101,754	95,651	98,702	6,103	4,316

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 15 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para zinc de la Tabla 16.

Tabla 16. Estudio de homogeneidad para zinc por ICP-OES (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	100,124
Sx	3,503
Sw	4,342
Ss	1,686
% CVR	15
Valor de Referencia	4,506

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de zinc realizada el mes de octubre de 2007.

♦ Cadmio

Tabla 17. Concentraciones y estadística del estudio para cadmio por ICP-OES (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	1,464	1,786	1,625	-0,322	0,228
2	1,489	1,793	1,641	-0,305	0,215
3	1,069	1,397	1,233	-0,328	0,232
4	1,545	1,821	1,683	-0,276	0,195
5	1,736	1,700	1,718	0,036	0,025
6	1,462	1,221	1,341	0,240	0,170
7	1,638	1,958	1,798	-0,319	0,226
8	1,821	1,948	1,884	-0,127	0,090
9	1,491	1,470	1,480	0,020	0,014
10	1,703	1,565	1,634	0,138	0,098
11	1,876	1,491	1,683	0,385	0,273
12	1,987	1,635	1,811	0,352	0,249
13	1,148	1,380	1,264	-0,232	0,164
14	1,655	1,635	1,645	0,019	0,014

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 17 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para cadmio de la Tabla 18.

Tabla 18. Estudio de homogeneidad para cadmio por ICP-OES (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	1,603
Sx	0,201
Sw	0,180
Ss	0,156
% CVR	20
Valor de Referencia	0,160

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de cadmio realizada el mes de octubre de 2007.

♦ Níquel

Tabla 19. Concentraciones y estadística del estudio para níquel por ICP-OES (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	360,927	340,080	350,503	20,848	14,741
2	346,727	347,358	347,043	-0,631	0,446
3	388,016	335,796	361,906	52,219	36,925
4	406,919	396,760	401,840	10,159	7,183
5	388,102	381,023	384,562	7,079	5,006
6	400,651	406,271	403,461	-5,619	3,973
7	383,659	393,045	388,352	-9,386	6,637
8	408,279	390,960	399,620	17,319	12,246
9	402,619	379,011	390,815	23,608	16,693
10	392,395	384,615	388,505	7,779	5,501
11	386,749	357,725	372,237	29,024	20,523
12	350,630	374,633	362,631	-24,003	16,972
13	434,219	398,084	416,151	36,135	25,551
14	414,182	376,623	395,402	37,558	26,558
15	446,836	379,894	413,365	66,942	47,335
16	395,683	347,019	371,351	48,665	34,411
17	358,320	377,190	367,755	-18,871	13,343
18	370,947	378,311	374,629	-7,365	5,208
19	333,388	375,452	354,420	-42,063	29,743
20	400,525	370,010	385,268	30,516	21,578

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 19 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para níquel de la Tabla 20.

Tabla 20. Estudio de homogeneidad para níquel por ICP-OES (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	381,491
Sx	20,373
Sw	21,476
Ss	13,582
% CVR	15
Valor de Referencia	17,167

Finalmente " $S_s \leq$ Valor de referencia", se comprueba la homogeneidad de las muestras de níquel realizada el mes de octubre de 2007.

♦ Manganese

Tabla 21. Concentraciones y estadística del estudio para manganeso por ICP-OES (en mg/kg)

t	$X_1^{(1)}$ (mg/kg)	$X_2^{(2)}$ (mg/kg)	$X_{12}^{(3)}$ (mg/kg)	$X_1 - X_2^{(4)}$ (mg/kg)	Dev Sta $X_{12}^{(5)}$
1	374,172	395,654	384,913	-21,481	15,190
2	388,043	343,281	365,662	44,762	31,651
3	384,741	345,649	365,195	39,093	27,643
4	430,807	374,673	402,740	56,134	39,693
5	445,781	433,464	439,623	12,317	8,709
6	380,345	402,109	391,227	-21,765	15,390
7	398,539	382,712	390,625	15,827	11,191
8	402,913	378,124	390,518	24,789	17,528
9	354,928	352,021	353,475	2,907	2,056
10	336,538	348,515	342,526	-11,976	8,468
11	410,040	362,013	386,026	48,027	33,960
12	418,297	398,971	408,634	19,326	13,666
13	385,056	333,170	359,113	51,885	36,688
14	348,018	370,033	359,026	-22,015	15,567
15	350,761	377,095	363,928	-26,334	18,621
16	431,714	347,290	389,502	84,424	59,697

(1): Concentración de las muestras; (2): Concentración de los duplicados; (3): Promedio entre muestra y duplicado; (4): Diferencia entre muestra y duplicado; (5): Desviación estándar del promedio entre muestra y duplicado.

Con los datos de la Tabla 21 y según las ecuaciones 13 a la 16 presentadas en el punto 3.6.3, se muestran los resultados para manganeso de la Tabla 22.

Tabla 22. Estudio de homogeneidad para manganeso por ICP-OES (en mg/kg)

PROMEDIO (mgkg)	380,796
Sx	24,562
Sw	26,495
Ss	15,883
% CVR	15
Valor de Referencia	17,136

Finalmente " $S_s \leq \text{Valor de referencia}$ ", se comprueba la homogeneidad de las muestras de manganeso realizada el mes de octubre de 2007.

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

4.1. Propiedades del material de referencia

4.1.1. Resultados de homogeneidad

Los resultados presentados anteriormente permitieron según la Guía ISO/DIS 13528:2002, comprobar que la concentración de los metales que posee dicho material, es la misma dentro de un frasco y dentro de un lote de frascos.

A continuación se presentan en primer lugar los resultados (en mg/kg), para los metales cuantificados en EAA llama: Cu y Zn.

4.1.1.1. Metales por EAA llama

El estudio de homogeneidad se realizó en el mes de octubre de 2007. Se realizaron 3 lecturas (en mg/L) en días distintos para Cu y Zn.

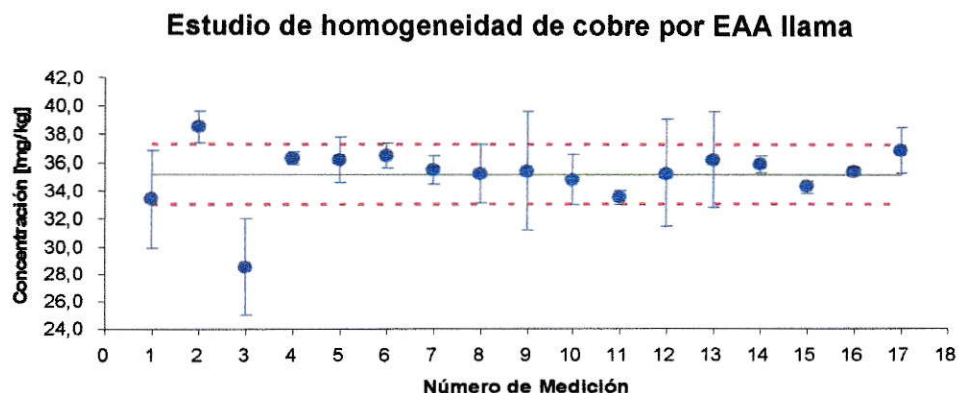


Figura 8. Concentración de cobre (mg/kg). Las muestras candidato a material de referencia según técnica EAA llama. Los puntos azules son el valor promedio entre muestra y duplicado. Las barras representan la desviación entre los valores duplicados. La línea verde es el valor promedio de las 34 mediciones y las líneas rojas simbolizan el valor central \pm una desviación estándar.

Las 17 concentraciones mostradas en la figura 8 son disímiles a pesar de ser la misma muestra, lo mismo sucede con la mayoría de los valores promedio (puntos azules) de las mediciones que muestran desviaciones diversas. Esto demuestra que todo el tratamiento previo, desde que se llevan al molino centrífugo hasta el aforo final de ellas, posee incertidumbres que se demuestran en la concentración final; a pesar de eso y el echo que la muestra 3 se encuentre fuera de los rangos aceptados para la concentración de cobre, la determinación de la homogeneidad de la muestra con las ecuaciones 10 a 16 admite tales desviaciones y la condición propuesta, $S_s \leq$ Valor de referencia, se cumple.

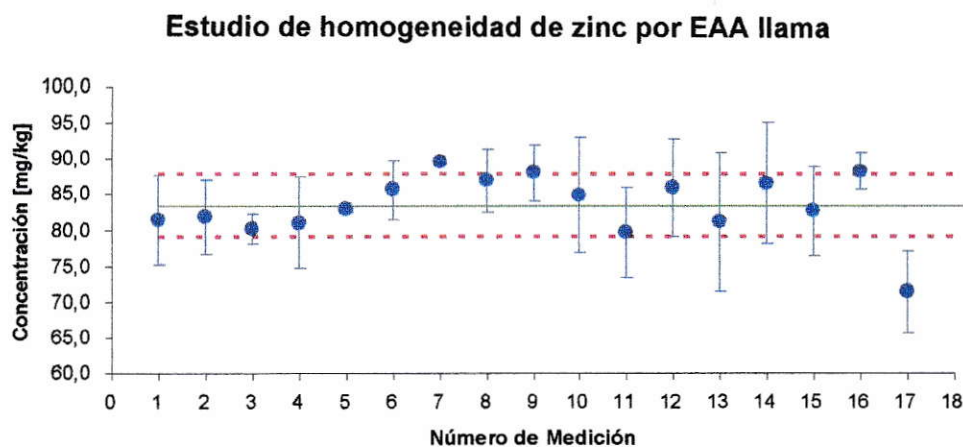


Figura 9. Concentración de zinc (mg/kg). Las muestras candidato a material de referencia según técnica EAA llama. Los puntos azules son el valor promedio entre muestra y duplicado. Las barras representan la desviación entre los valores duplicados. La línea verde es el valor promedio de las 34 mediciones y las líneas rojas simbolizan el valor central \pm una desviación estándar.

En la Tabla 22 se presenta el resumen de la concentración para ambos metales y sus respectivas descripciones estadísticas.

Al igual que cobre, el zinc presenta más variaciones entre las concentraciones de la muestra y submuestra; el dato 17 se encuentra fuera de los rangos aceptados, pero no impide la demostración de la homogeneidad para este metal e indica que en una población de datos siempre hay alguno que se escapa de los límites permitidos.

Tabla 23. Resultados de la determinación de Cu y Zn por EAA llama

	Cu	Zn
Numero total de Muestras	34	34
Concentración (mg/kg)	35,2	83,4
Desviación estándar (mg/kg)	2,1	4,4
Coefficiente de variación (%)	15	15

El coeficiente de variación (en %) que se muestra en la Tabla 22 y que se aplica para todas las mediciones en los estudios de homogeneidad para 4 metales, es el: “Valor de la variación para la medición expresado en porcentaje”. Este valor se asignó en forma arbitraria para cada metal después de obtener los resultados de homogeneidad y ver las concentraciones de cada metal.

4.1.1.2. Metales por ICP-OES

La determinación de metales por ICP-OES después de la mineralización ácida, dio por resultado la siguiente concentración para los 5 metales: Cu, Zn, Ni, Cd y Mn, mostrado en las siguientes figuras.

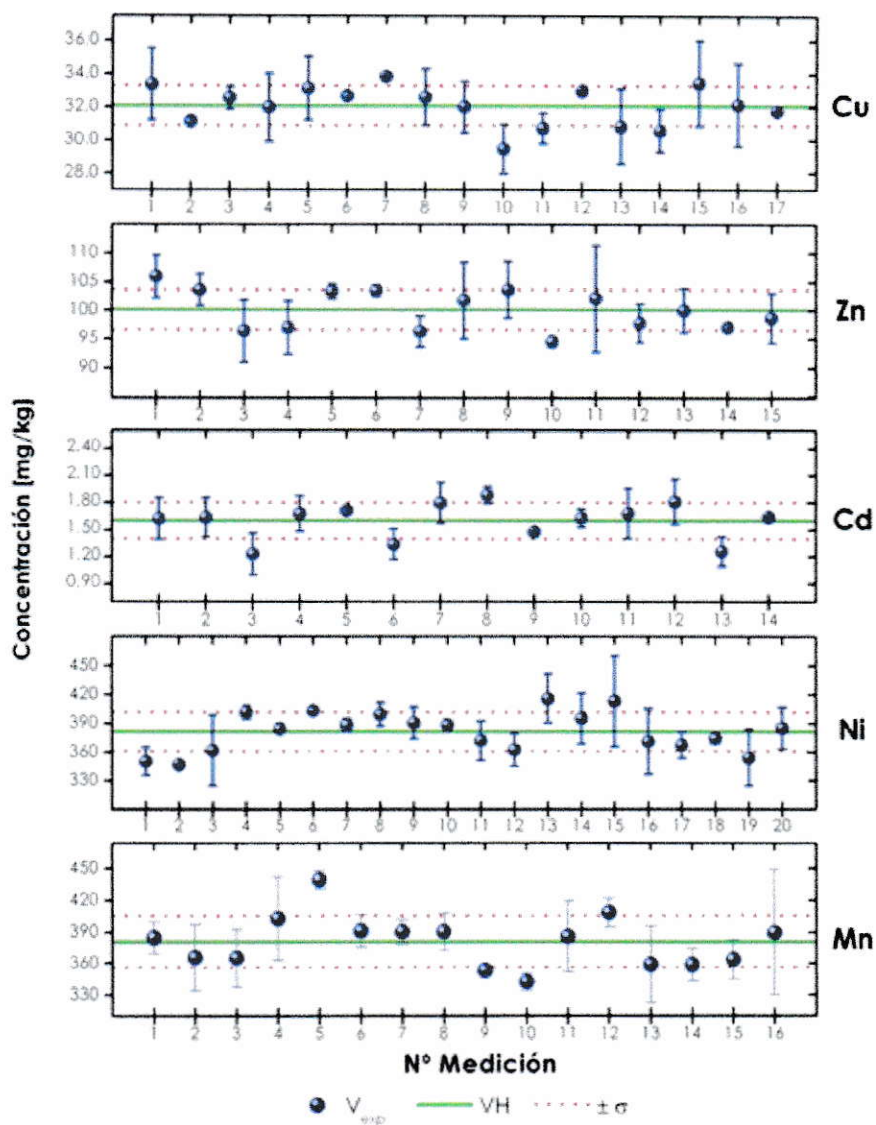


Figura 10. Concentraciones de Cu, Zn, Cd, Ni y Mn (en mg/kg) para las muestras del candidato a material de referencia según método ICP-OES. Los puntos azules corresponden al valor promedio entre muestra y duplicado. Las barras representan la desviación entre los valores duplicados. La línea verde es el valor promedio de las 34, 34, 28, 40 y 32 mediciones respectivamente y las líneas rojas punteadas simbolizan el valor central \pm una desviación estándar.

En la Figura 10 al igual que las Figuras 8 y 9 se observa que en todos los metales existe dispersión de las concentraciones y desviación entre muestra y submuestras. Por el contrario existen datos que poseen una variación muy pequeña, indicando que no todas las replicas se metales se comportan igual, pudiendo perturbar a cada una distintos factores.

Se cuantificaron 20 muestras (40 en total) para la determinación de los 5 metales. La razón de que en algunos se utilizaron las 20 (para níquel) y en otro sólo 14 (para cadmio) fue el echo de que la desviación estándar entre la muestra y la submuestra no permitía la demostración de la condición propuesta aplicada a los datos y como según la Guía ISO/DIS 13528:2002 se necesitan un mínimo de 10 muestras, se eliminaron las otras, sin afectar la determinación de la homogeneidad en los metales.

A continuación se muestra una Tabla resumen con resultados obtenidos por la técnica ICP-OES para candidato a material de referencia.

Tabla 24. Resultados de la determinación de Cu, Zn, Ni, Cd y Mn por ICP-OES

	Cu	Zn	Ni	Cd	Mn
Numero total de Muestras	34	30	40	28	32
Concentración (mg/kg)	32,1	100,1	381,5	1,6	380,8
Desviación estándar (mg/kg)	1,2	3,5	20,4	0,2	24,6
Coefficiente de variación (%)	15	15	15	20	15

Con excepción del cadmio, el coeficiente de variación (CV) propuesto para cada metal es de 15%. Mientras mayor sea el valor del CV, mayor es la diferencia aceptada entre la desviación estándar total (muestras del mismo lote y envase) y el valor de

referencia; no obstante según la metodología para el estudio de homogeneidad propuesto por la Norma ISO/DIS 13528:2002, mientras mayor es el CV que se asigne, existe mayor probabilidad de que una muestra sea homogénea, pero las diferencias de concentración entre las muestras serán mayores y la concentración promedio será finalmente poco precisa y confiable, muy por el contrario como tiene que ser un material de referencia.

En el caso del cadmio se asignó un CV de 20% por las bajas concentraciones que presentó este metal en la matriz de sedimento marino.

4.1.1.3. Comparación entre EAA llama e ICP-OES

Los métodos analíticos más usados para la determinación de metales en muestras ambientales son la espectroscopía de absorción atómica (EAA), la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS) y las técnicas colorimétricas.

Para este trabajo se utilizaron la determinación en EAA llama e ICP-OES, aunque ambas técnicas son diferentes, las concentraciones en mg/kg que se determinan a través de ellos deben ser semejantes y comparables porque ambas técnicas presentan principios teóricos afines, como se presenta en el capítulo 3, y la concentración de metal en las muestras es la misma sin importar la técnica para su cuantificación.

A continuación se presentan los resultados de concentración para cobre y zinc por ambas técnicas y los resultados del análisis estadístico ANOVA para su comparación.

Tabla 25. Comparación estadística resultados por EAA llama e ICP-OES para Cu y Zn

	Cu EAA llama	Cu ICP-OES	Zn EAA llama	Zn ICP-OES
Numero total de Muestras	34	34	34	30
Concentración (mg/kg)	35,2	32,1	83,4	100,1
Desviación estándar (mg/kg)	2,1	1,2	4,4	3,5
Coefficiente de variación ⁽¹⁾ (%)	15	15	15	15
	Análisis de Varianza			
	Cu		Zn	
Origen de las variaciones	Entre grupos	Dentro de los grupos	Entre grupos	Dentro de los grupos
Suma de cuadrados	40,3	135,5	551,8	2147,3
Grados de libertad	16	17	16	15
Promedio de los cuadrados	2.5	8.0	34,5	143,2
F obtenido	0.32		0,24	
Probabilidad	0,99		0,99	
Valor crítico para F	2.29		2,38	

(1): CV asignado arbitrariamente para el Estudio de Homogeneidad.

El análisis de varianza demostró que las medias de las muestras son iguales ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) $F_{\text{obtenido}} < F_{\text{crítico}}$. Con este análisis estadístico, se comprueba que los resultados entregados por métodos distintos (EAA llama e ICP-OES) son comparables.

La muestra candidato a Material de Referencia determinada por ambas técnicas en el mes de octubre de 2007, según los análisis estadísticos realizados y presentados anteriormente se considera homogéneo dentro de un mismo envase y en un lote de muestra.

4.2. Ejercicio colaborativo

4.2.1. Ordenamiento del ejercicio. Fecha. Laboratorios participantes. Ítems de comparación

Con la muestra preparada (candidato a material de referencia), se convocó un Ejercicio Colaborativo (EC).

Este tipo de ejercicio consiste en enviar a los laboratorios interesados, una porción suficiente de la muestra y solicitar que sea analizada según sus métodos de rutina. Posteriormente los laboratorios envían sus resultados así como los detalles de las metodologías al coordinador del EC quien los clasifica y evalúa.

De modo general estos EC tienen el objetivo de comparar el desempeño de diferentes laboratorios en el análisis de una muestra única y permiten asignar un valor al candidato a MR a partir de mediciones independientes; además constituyen una herramienta para el aseguramiento y mejora de la calidad de las mediciones en los laboratorios participantes.

Las muestras se hicieron llegar a los laboratorios a partir del 16 de enero de 2008 y los resultados fueron recibidos hasta el 30 de marzo de 2008.

Los laboratorios participantes fueron un total de 26; 21 nacionales: 12 de la región Metropolitana, 9 de regiones (II, III, IV, V, VIII, IX y X) y 5 internacionales: Cuba (1), Perú (2) y España (2).

Los laboratorios participantes fueron evaluados en la determinación de metales: Cu, Zn, Cd, Ni y Mn en la matriz de sedimentos marinos; además se solicitó a los laboratorios información de:

- ◆ Técnicas de pretratamiento:
 - Tratamiento muestras: calcinación, mineralización (digestión ácida) o sin tratamiento.
 - Ácidos utilizados
 - Tipo de vasos para la digestión (abiertos o cerrados)
- ◆ Parámetros Instrumentales:
 - Espectroscopia de emisión
 - Espectroscopia de absorción: llama, horno de grafito, generación de hidruros o vapor frío
 - Activación neutrónica (NAA)
 - Polarografía
 - Fluorescencia de rayos X
 - Espectroscopia masa
 - Espectroscopia de fluorescencia atómica
- ◆ Longitudes de onda para cada metal (si corresponde)
- ◆ Corrección background para EAA:
 - Deuterio
 - Zeeman
- ◆ Modificación de la matriz (si corresponde)

4.2.2. Resultado de desempeño de laboratorios

A los laboratorios se les pidió realizar el análisis por duplicado y presentar ambos valores, calculándose el promedio para obtener el valor final entregado por ellos.

El valor esperado o de consenso, se obtiene de la mediana de todos los datos, una vez realizada la prueba de rechazo de valores extremos o sesgados, Prueba de Dixon (ISO 35, 2006)

4.2.2.1. Cobre

En la Tabla 26 se presenta el valor esperado (VA) para Cu determinado por los laboratorios después de realizar la prueba de Dixon.

El valor esperado (VA) se obtuvo de la mediana de las observaciones, después de realizar una prueba de rechazo de valores extremos o sesgados (prueba de Dixon). La variación esperada (EA) se obtuvo de la multiplicación del VA con el coeficiente de variación esperado (%CV) y dividido por 100.

$$EA = \frac{VA \times \%CV}{100}$$

Ec/20/

Tabla 26. Resultados de Cu determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes

Cobre	
VA (mg/kg)	39
EA (mg/kg)	5,9
%CV	15
#Lab Reportan	24
#Lab No Reportan	4
#OBS	23
#REJ	1
#Lab con puntaje 5	14
#Lab con puntaje 4	6
#Lab con puntaje 3	3
#Lab con puntaje 0	1

VA: Valor esperado; EA: Variación esperada; CV: % Coeficiente variación; #OBS: Número de Observaciones; #REJ: Numero de resultados extremos

En la Tabla anterior se puede observar que 20 laboratorios de los 24 que informaron concentración de cobre, obtuvieron un puntaje satisfactorio; indicando que a pesar de que todos los laboratorios no realizan la misma metodología para la determinación del metal, la cual se muestra más adelante, obtienen resultados correctos. Para el total de laboratorios, solo el 17% de ellos comete errores en la cuantificación del metal, permitiendo así una mayor opción de laboratorios que realicen la determinación de cobre en sedimentos marinos a la autoridad competente.

Los valores de Cota-z y concentración (en mg/kg) se presentan a continuación.

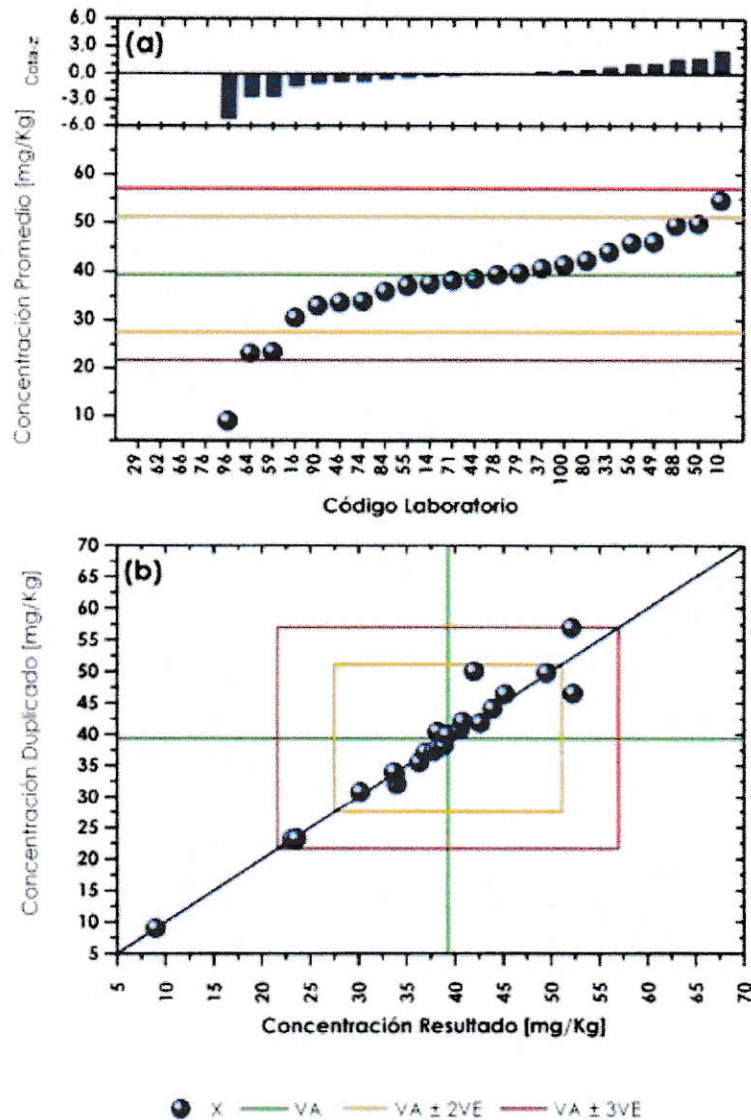


Figura 11. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de cobre en sedimento marino. En la Figura (a); los puntos azules representan los valores promedios de las concentraciones (en mg/kg) de cada laboratorio. La línea verde es el valor esperado en la concentración de cobre. Entre ambas líneas amarillas se encuentran los valores esperados mas 2 veces la desviación esperada y entre las líneas rojas el valor esperado mas 3 veces la desviación esperada.

Con respecto dónde se encuentren los valores de concentración, es el puntaje obtenido; en este caso, todos los valores de los laboratorios que están dentro de las líneas amarillas obtuvieron puntaje satisfactorio, si están entre las líneas rojas y amarillas obtuvieron puntaje cuestionable y los que están fuera lograron puntaje insatisfactorio. Arriba se muestran los resultados de cota-Z de cada laboratorio; todos los valores se encuentran en el Anexo 2.

Los puntos azules del grafico de Youden Figura (b) muestran la concentración de cobre (en mg/kg) de la muestra (eje X) y la concentración de cobre (en mg/kg) de la submuestras (eje Y). El origen del grafico corresponde al valor de consenso y las líneas verdes dividen el grafico en cuatro cuadrantes, el rectángulo amarillo es el valor esperado más 2 veces la desviación esperada y el rectángulo rojo es el valor esperado más 3 veces la desviación esperada. La diagonal bisecta los cuadrantes superior derecho e inferior izquierdo.

Los laboratorios que se encuentran dentro del rectángulo amarillo obtuvieron puntaje satisfactorio, los que están entre los rectángulos amarillo y rojo obtuvieron puntaje cuestionable; los que se encuentran en la diagonal de 45° indica que realizan buenas replicas a la muestra, demostrado por el error sistemático cometido en ellas. Los laboratorios que no están en la diagonal cometieron errores aleatorios en la muestra y submuestras.

El laboratorio que se encuentra en el cuadrante inferior izquierdo realiza una buena replica en la medición, pero no una buena cuantificación del metal,

subestimando el valor de éste, por lo mismo es el único resultado que se elimina para la determinación del valor de consenso.

4.2.2.2. Zinc

En la Tabla 27 se presenta el valor esperado (VA) para Zn determinado por los laboratorios después de realizar la prueba de Dixon.

Tabla 27. Resultados de Zn determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes

Zinc	
VA (mg/kg)	85
EA (mg/kg)	13
%CV	15
#Lab Reportan	23
#Lab No Reportan	5
#OBS	22
#REJ	1
#Lab con puntaje 5	15
#Lab con puntaje 4	3
#Lab con puntaje 3	2
#Lab con puntaje 0	3

VA: Valor esperado; EA: Variación esperada; CV: % Coeficiente variación; #OBS: Número de Observaciones; #REJ: Numero de resultados extremos

En la Tabla anterior se puede observar que no reportan la misma cantidad de laboratorios que el metal anterior. Al igual que para cobre la determinación de zinc da un alto porcentaje (78%) de puntajes satisfactorios. La diferencia se observa en que hay 2 laboratorios más que el anterior metal que obtuvieron puntaje 0. En este caso

también existe una gran variedad de laboratorios donde elegir cuando se requiera un análisis del metal en los sedimentos marinos.

Los valores de cota-z y concentración (en mg/kg) se presentan a continuación.

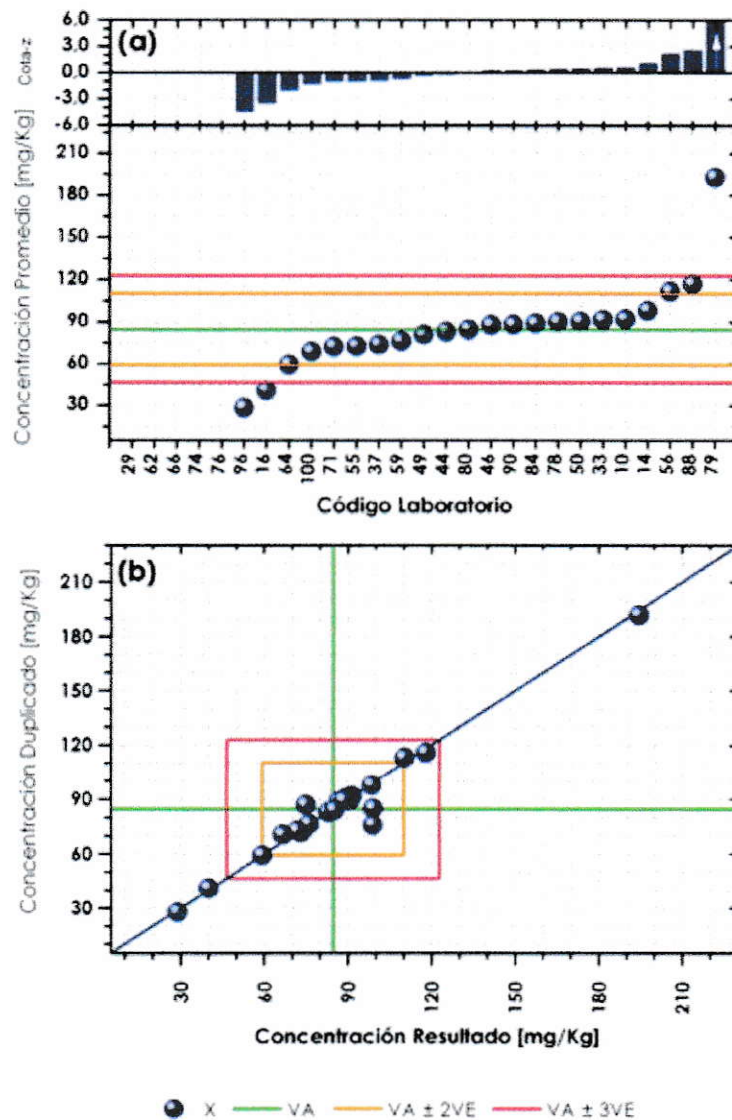


Figura 12. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de zinc en sedimento marino. En la Figura (a); los puntos azules representan los valores promedio de las concentraciones (en mg/kg) de cada laboratorio. La línea verde es el valor esperado en

la concentración de zinc. Entre ambas líneas amarillas se encuentran los valores esperados mas 2 veces la desviación esperada y entre las líneas rojas el valor esperado mas 3 veces la desviación esperada.

En la figura (b) se observa que los laboratorios realizan buenas replicas de sus mediciones en la muestra y submuestras dado porque la mayoría se encuentra en la diagonal, indicando que cometen errores sistemáticos; los dos laboratorios que no están en la diagonal cometen errores aleatorios en las muestras. Los tres laboratorios que se salen del rectángulo rojo a pesar de que realizan replicas precisas no presentan mediciones exactas en el metal. Se elimina el resultado del laboratorio 79 por ser un valor extremo. Las concentraciones se muestran en el Anexo 2.

4.2.2.3. Cadmio

Tabla 28. Resultados de Cd determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes

Cadmio	
VA (mg/kg)	0,66
EA (mg/kg)	0,132
%CV	20
#Lab Reportan	13
#Lab No Reportan	5
#Lab Reportan <LD	9
#Lab Reportan <LC	1
#OBS	12
#REJ	1
#Lab con puntaje 5	2
#Lab con puntaje 4	2
#Lab con puntaje 3	3
#Lab con puntaje 0	6

VA: Valor esperado; EA: Variación esperada; CV: % Coeficiente variación; #OBS: Número de Observaciones; #REJ: Numero de resultados extremos

La determinación de cadmio por su baja concentración hizo que muy pocos laboratorios entregaran resultados y solo 4 de 13 (31%) obtuvieran resultado satisfactorio. De los laboratorios que reportaron resultados, al contrario de los metales anteriores, la mayoría obtuvo puntaje 0. La concentración de cadmio para la gran mayoría de los laboratorios es incorrecta o los equipos utilizados para la determinación lo consideran menor a su límite de detección, demostrando que a bajas concentraciones muchos laboratorios no entregan resultados confiables, siendo un problema para la autoridad cuando quieran determinar este metal en los sedimentos.

Los valores de cota-z y concentración (en mg/kg) se presentan a continuación.

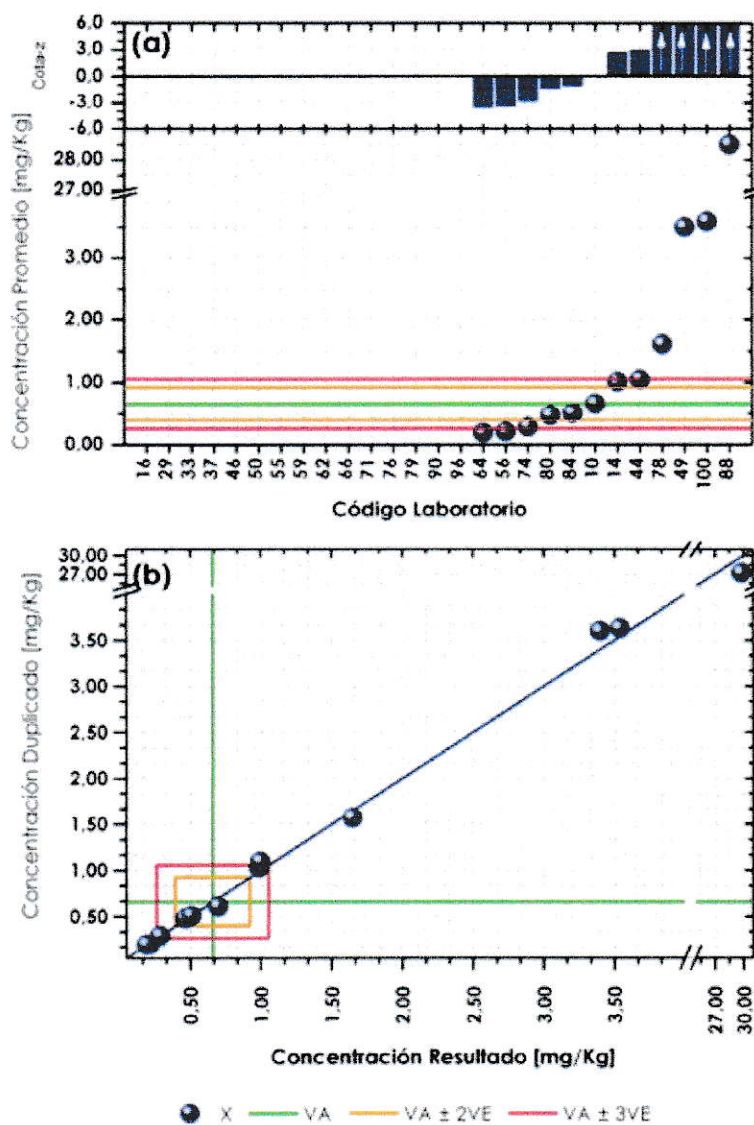


Figura 13. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de cadmio en sedimento marino. En la Figura (a); los puntos azules representan los valores promedio de las concentraciones (en mg/kg) de cada laboratorio. La línea verde es el valor esperado en la concentración de cadmio. Entre ambas líneas amarillas se encuentran los valores esperados mas 2 veces la desviación esperada y entre las líneas rojas el valor esperado mas 3 veces la desviación esperada.

En la Figura (b) los laboratorios que entregaron resultado demuestran que realizan replicas precisas de sus mediciones dado porque se encuentran en la diagonal. El laboratorio 88 entregó un valor muy sobreestimado, el que se puede ver en ambas Figuras (a y b) y por lo mismo fue rechazado para el valor de consenso. Las concentraciones se muestran en el Anexo 2.

4.2.2.4. Níquel

Por el contrario de cadmio, la determinación de níquel, que posee una alta concentración, 19 lab. (68%) obtuvieron puntaje satisfactorio.

En la siguiente tabla se presenta el valor esperado (VA) para Ni determinado por los laboratorios después de realizar la prueba de Dixon.

Tabla 29. Resultados de Ni determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes

Níquel	
VA (mg/kg)	320
EA (mg/kg)	48
%CV	15
#Lab Reportan	22
#Lab No Reportan	6
#OBS	21
#REJ	1
#Lab con puntaje 5	12
#Lab con puntaje 4	7
#Lab con puntaje 3	1
#Lab con puntaje 0	2

VA: Valor esperado; EA: Variación esperada; CV: % Coeficiente variación; #OBS: Número de Observaciones; #REJ: Numero de resultados extremos

Los laboratorios participantes que reportaron la concentración de níquel, realizan un procedimiento que les permite cuantificar bien este metal, dado por la gran cantidad de puntajes 5 y 4. Al igual que para cobre y zinc existen variadas opciones donde elegir cuantificar este metal en sedimentos marinos.

Los valores de cota-z y concentración (en mg/kg) se presentan a continuación.

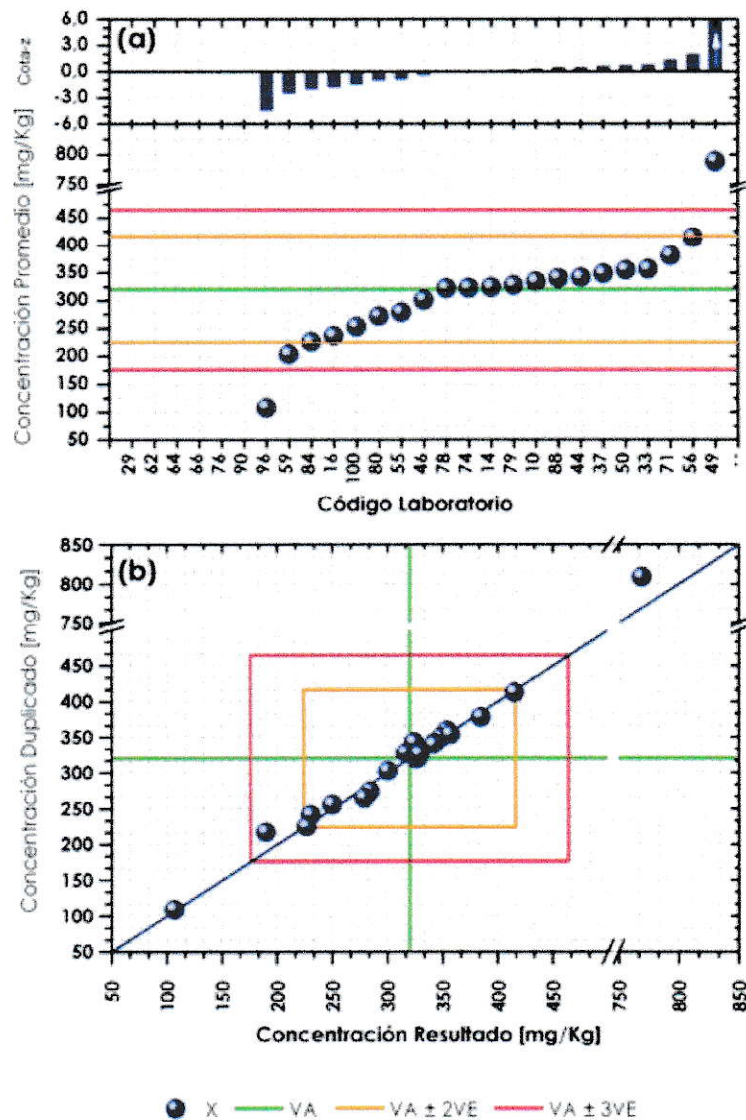


Figura 14. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de níquel en sedimento marino. En la Figura (a); los puntos azules representan los valores promedio de las concentraciones (en mg/kg) de cada laboratorio. La línea verde es el valor esperado en la concentración de níquel. Entre ambas líneas amarillas se encuentran los valores esperados mas 2 veces la desviación esperada y entre las líneas rojas el valor esperado mas 3 veces la desviación esperada.

En la figura (b) se observa que los laboratorios realizan buenas replicas de sus mediciones en la muestra y submuestras dado porque la mayoría se encuentra en la diagonal, indicando que cometen errores sistemáticos; los dos laboratorios que no están en la diagonal, laboratorio 49 y 59, cometen errores aleatorios en las muestras. De los dos laboratorios que se salen del rectángulo rojo, el lab. 96 realiza una replica precisa pero subestima la concentración del metal; el lab. 49 comete error aleatorio en su medición además de no realizar una buena cuantificación. Se elimina el resultado del laboratorio 49 por ser un valor extremo. Las concentraciones se muestran en el Anexo 2.

4.2.2.5. Manganeso

Tabla 30. Resultados de Mn determinado por análisis estadístico de los datos entregados por los laboratorios participantes

Manganeso	
VA (mg/kg)	254
EA (mg/kg)	38
%CV	15
#Lab Reportan	23
#Lab No Reportan	5
#OBS	23
#REJ	0
#Lab con puntaje 5	7
#Lab con puntaje 4	7
#Lab con puntaje 3	4
#Lab con puntaje 0	5

#OBS: Número de Observaciones;
#REJ: Número de resultados extremos

De acuerdo a los puntajes obtenidos, se puede observar que la determinación de manganeso a pesar de alta concentración no es realizada de manera correcta por muchos laboratorios, excluyendo la cuantificación de cadmio, los resultados satisfactorios solo alcanzan el 61%, el menor porcentaje entre los otros tres metales. También destaca el hecho que exista un alto porcentaje de laboratorios con resultados insatisfactorios (22%); lo cual revela que no todos los laboratorios pueden determinar de manera correcta los metales, en este caso solo 5, en la matriz de sedimentos marinos con los métodos que ellos utilizan. La elección de un laboratorio para que determine la concentración de este metal en sedimentos marinos será de mayor cuidado.

Los valores de cota-z y concentración (en mg/kg) se presentan a continuación.

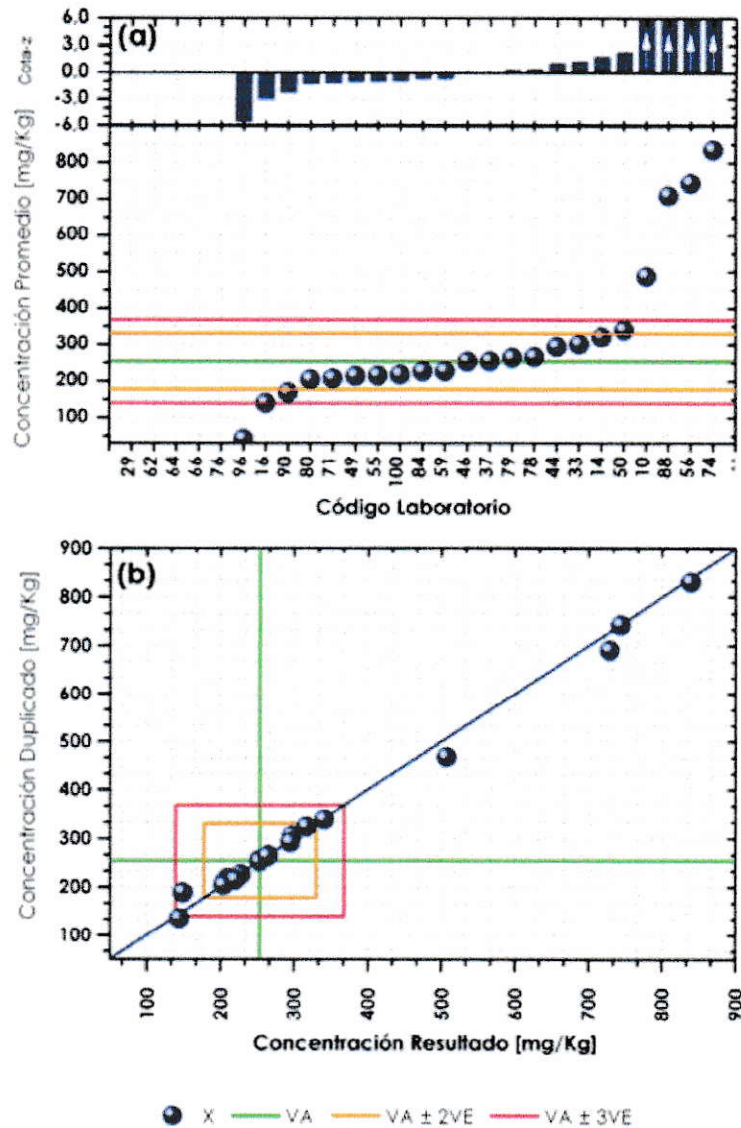


Figura 15. Carta control y gráfico de Youden para el parámetro de manganeso en sedimento marino. En la Figura (a); los puntos azules representan los valores promedio de las concentraciones (en mg/kg) de cada laboratorio. La línea verde es el valor esperado en la concentración de manganeso. Entre ambas líneas amarillas se encuentran los valores esperados mas 2 veces la desviación esperada y entre las líneas rojas el valor esperado mas 3 veces la desviación esperada.

En la Figura (b) todos los laboratorios que se encuentran dentro del cuadrante amarillo realizan buenas replicas en sus mediciones ya que sus valores se encuentran en la diagonal; los laboratorios 16, 56 y 74 que subestiman (1) y sobreestiman (2) sus valores respectivamente realizaron también buenas replicas; por el contrario los laboratorios 10 y 88 cometen errores aleatorios en sus mediciones además de sobreestimar el valor real, mostrando que no necesariamente el realizar buenas replicas en las mediciones es suficiente para encontrar un valor correcto. Las concentraciones se muestran en el Anexo 2.

En general, para todos los parámetros fue posible obtener un valor esperado, o valor de consenso, a partir de la estadística aplicada. Los valores esperados resultan ser los indicados en la Tabla 31.

Para los parámetros de metales evaluados (Cu, Zn, Cd, Ni y Mn) la mayoría de los laboratorios obtuvo en general resultados satisfactorios (ver Figuras 11-15). Para este conjunto de parámetros (Tabla 29 y Figura 14), el que obtuvo una evaluación mayor fue el Ni (86%) mientras que con la menor resultado el cadmio (31%), siendo este último uno de los metales evaluados con concentraciones más baja.

De los gráficos de Youden, en general, se observa que los laboratorios realizan buenas replicas en sus mediciones dado por los errores sistemáticos. Los laboratorios que posean más dispersión entre muestra y submuestra cometen errores aleatorios en las mediciones (Figuras 11-15). Por lo que los responsables de cada laboratorio deberán revisar estos resultados para identificar estas fuentes de error.

Para el caso del Cd, donde se reportaron valores menores al límite de detección (<LD) asignado un puntaje de 0*. Este parámetro tiene la menor concentración en comparación a los otros metales estudiados, este hecho conlleva a que los resultados evidencien también una mayor dispersión.

Por otra parte como resultado del ejercicio será posible, luego del estudio de estabilidad a largo plazo, el asignar como valores de consenso al sedimento marino los valores de concentración para los metales de Cu, Zn, Ni y Mn. Sin embargo para Cd esto deberá estudiarse debido a la alta dispersión de los resultados obtenidos.

4.2.2.6. Resumen de las mediciones

A modo de síntesis se presenta una tabla con los valores esperados para cada metal determinado por los datos entregados por los laboratorios participantes.

Tabla 31. Resumen de los resultados de los metales determinados por análisis estadísticos de los datos entregados por los laboratorios participantes

	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
VA (mg/kg)	39	85	0,66	320	254
EA (mg/kg)	5,9	13	0,132	48	38
%CV	15	15	20	15	15
#Lab Reportan	24	23	13	22	23
#Lab No Reportan	4	5	5	6	5
#Lab Reportan <LD	0	0	9	0	0
#Lab Reportan <LC	0	0	1	0	0
#OBS	23	22	12	21	23
#REJ	1	1	1	1	0
#Lab pje 5	14	15	2	12	7
#Lab pje 4	6	3	2	7	7
#Lab pje 3	3	2	3	1	4
#Lab pje 0	1	3	6	2	5

VA: Valor Esperado; EA: Variación Esperada; %CV: Coeficiente de variación porcentual; #Lab (No) Reportan: Numero de Laboratorios que (No) reportan resultado; #OBS: Numero de Observaciones; #REJ: Numero de resultados extremos.

En resumen existe un 29% de mediciones de metales que califican mal dado por los resultados cuestionables e insatisfactorios. Esto puede considerarse alto debido a los pocos metales que se incluyeron en la comparación, preocupando el desempeño no homogéneo de los laboratorios y las dificultades con las metodologías aplicadas.

4.2.3. Otros resultados

Además de evaluar los valores de concentración entregados por los laboratorios para cada metal; se solicitaron otros datos de acuerdo a lo realizado para la obtención de los resultados de concentración. A continuación se presentan dichos antecedentes.

Según los métodos usados:

4.2.3.1. Técnicas de pretratamiento

Estas técnicas pueden ser diversas y permiten que los metales que se encuentran en la muestra sólida puedan pasar a solución, para la posterior lectura en los equipos correspondientes.

Según lo informado por los laboratorios participantes se utilizó:

Tabla 32. Resultados de técnicas de pretratamiento.

Técnica de pre-tratamiento	# Laboratorios
Sin pre-tratamiento	0
Mineralización húmeda	23
Calcinación seca	1
NI	4

NI: No Informan

De los 23 laboratorios que realizaron mineralización húmeda (digestión ácida), estos utilizaron distintos ácidos para realizarla, además usaron vasos abiertos (VA) o vasos cerrados (VC) según sus procedimientos para efectuar la mineralización. El laboratorio que realizó calcinación seca lo hizo como "Tratamiento de cenizas con solución al 10% de HNO₃".

A continuación se muestran los tipos de vasos usados por cada laboratorio.

Tabla 33. Resultados de tipos de vasos usados

Tipo de Vaso	# Laboratorios
Vaso Abierto (VA)	11
Vaso Cerrado (VC)	8
NI	8
NA	1

NI: No Informan; NA: No Aplica (cenizas c/solución al 10% HNO₃)

La preferencia de los laboratorios para realizar sus mineralizaciones ácidas con vasos abiertos indica que los tiempos de digestión en comparación con los vasos cerrados fueron mayores; por el contrario la disminución en el tiempo de preparación de la muestra puede atribuirse a los vasos cerrados y el rápido calentamiento de la muestra. Las temperaturas más altas logrados en el sistema cerrado dan a la digestión por microondas una ventaja cinética sobre la digestión por placa calefactora.

Tabla 34. Relación vasos usados con puntaje obtenido

	Vasos abiertos			Vasos cerrados			NI
	S	C	I	S	C	I	
Cu	10	1	0	7	1	0	4
Zn	6	2	2	8	0	0	4
Cd	1	1	3	2	1	1	4
Ni	9	1	0	8	0	0	3
Mn	5	3	3	7	0	1	3

S: satisfactorio; C: cuestionable; I: insatisfactorio; NI: no indica

En general los puntajes obtenidos por los laboratorios en la determinación de los metales: Cu, Zn, Cd, Ni y Mn no tiene influencia con la elección del tipo de vasos (abiertos o cerrados) para la digestión que realicen.

Tabla 35. Resultados ácidos utilizados. Se presentan las combinaciones informadas por los laboratorios. El laboratorio que no aplica (NA) utilizó cenizas con HNO₃ al 10%

Ácidos utilizados	# Laboratorios
HCl	1
HNO ₃	2
HNO ₃ – H ₂ O ₂	1
HNO ₃ – HCl	8
HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂	5
HNO ₃ – HCl – HF	1
HNO ₃ – HF	1
HNO ₃ – HF – HClO ₄	2
NI	6
NA	1

NI: No Informan; NA: No Aplica

La mayor preferencia se dio por la combinación de ácidos HNO₃ - HCl y por HNO₃ – HCl – H₂O₂. El uso de HNO₃ por casi todos los laboratorios con sus correspondientes combinaciones se debe a que es un ácido oxidante, en forma concentrada, que disuelve la mayoría de los metales y que su fuerza oxidante aumenta con el aumento de la presión y temperatura que le proporciona el microondas; además, los NO₃⁻ son los aniones con menores interferencias para la cuantificación ya sea por EAA llama o ICP. El peróxido de hidrógeno es generalmente combinado con un ácido oxidante como el ácido nítrico debido a que su poder aumenta a medida que aumenta la acidez, además ayuda a la degradación de la materia orgánica. El ácido clorhídrico no es un ácido oxidante como el ácido nítrico; éste disuelve metales y lo hace más rápidamente mediante la adición de otro ácido.

A continuación se presentan los gráficos, donde se asocian los ácidos utilizados por cada laboratorio y el puntaje obtenido en la determinación de cada metal.

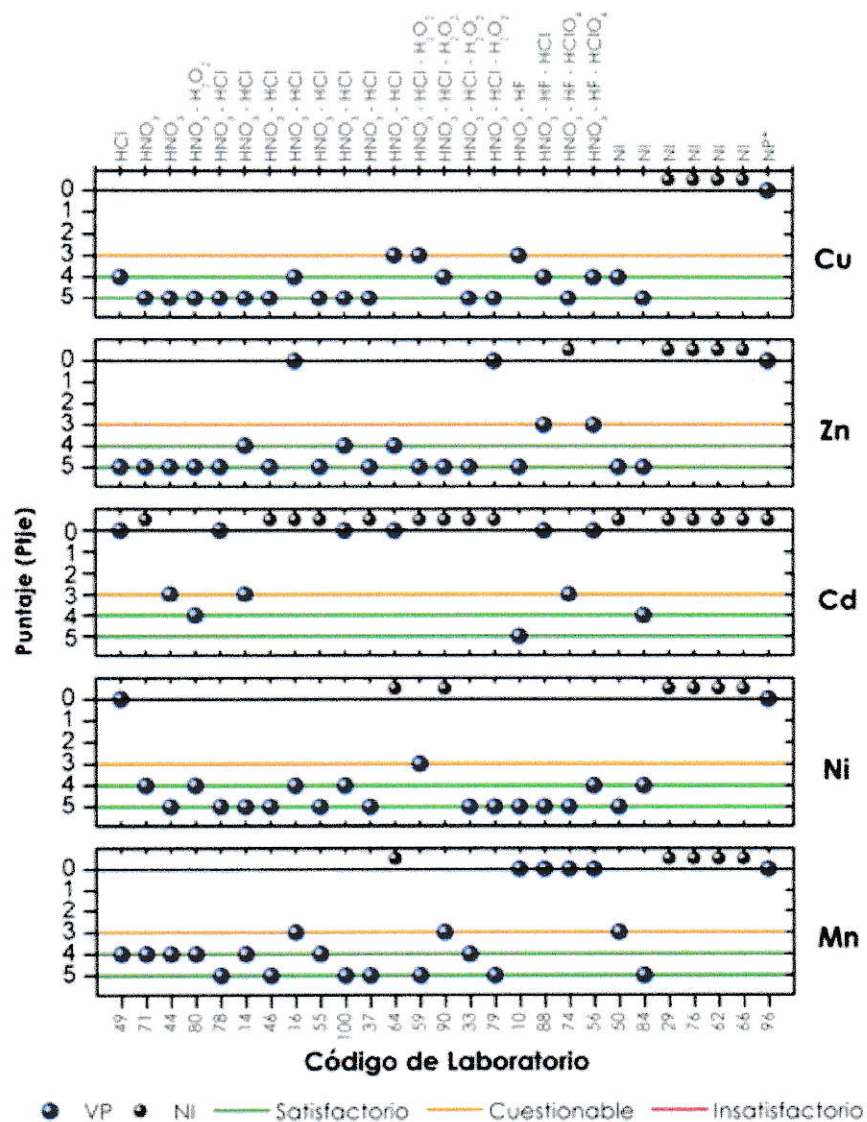


Figura 16. Ácidos empleados en la mineralización y puntajes obtenidos en la determinación de los metales.

Entre las diversas combinaciones de ácido que se presentan por cada laboratorio, los que utilizaron HF en combinación con uno o más ácidos, obtuvieron una

concentración sobreestimada y puntaje 0 en la cuantificación de manganeso; el laboratorio que solo usó HCl no obtuvo buen resultado en la cuantificación de níquel, reportando valores sobreestimados, pero un solo laboratorio no es suficiente para hacer una relación como el caso del HF y manganeso; los que utilizaron solo HNO₃ en la digestión obtuvieron buenos resultados en cuatro de los cinco metales, siendo cadmio la excepción. El laboratorio que mezcló el HNO₃ con H₂O₂ obtuvo resultados satisfactorios en todos los metales. La combinación de los otros ácidos elegidos por los laboratorios no refleja un comportamiento entre el puntaje obtenido y el uso de éstos, reportándose resultados satisfactorios, cuestionables e insatisfactorios en todas las combinaciones con la excepción del laboratorio 96 que empleó la técnica de cenizas con HNO₃ al 10% que obtuvo puntaje cero en los cuatro metales que informó, lo que demuestra que sólo es necesario el uso de ácidos para solubilizar completamente a los metales a determinar.

4.2.3.2. Parámetros Instrumentales

Después de la mineralización ácida o calcinación seca, cuando los metales se encuentran en solución, se procede a la lectura de la concentración de éstos y mediante varias técnicas instrumentales, siendo las más comunes: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Espectroscopia de Emisión Atómica (Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma con Acoplamiento Inductivo, ICP-OES) y Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente con detector de masa (ICP-MS).

Según lo informado por los laboratorios participantes las técnicas mas usadas fueron:

Tabla 36. Resultados de parámetros instrumentales

Tipo de Instrumento	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EAA	15	15	14	14	15
ICP-OES	7	7	7	7	7
ICP-MS	2	1	2	1	1
NI	4	5	5	6	5

NI: No Informa

Los laboratorios marcaron preferencia por Espectroscopia de Absorción Atómica por sobre ICP en ambas técnicas: Óptica y Masa. El uso de EAA determina separadamente cada metal y por lo mismo el tiempo de cuantificación en total es mayor en comparación con su similar ICP; pero ambas técnicas tienen sus ventajas, el uso de EAA llama es preferido porque presenta menores interferencias para detectar los metales y un menor costo de mantención.

A continuación se presentan los gráficos, donde se relacionan las técnicas utilizadas por cada laboratorio y el puntaje obtenido en la determinación de cada metal.

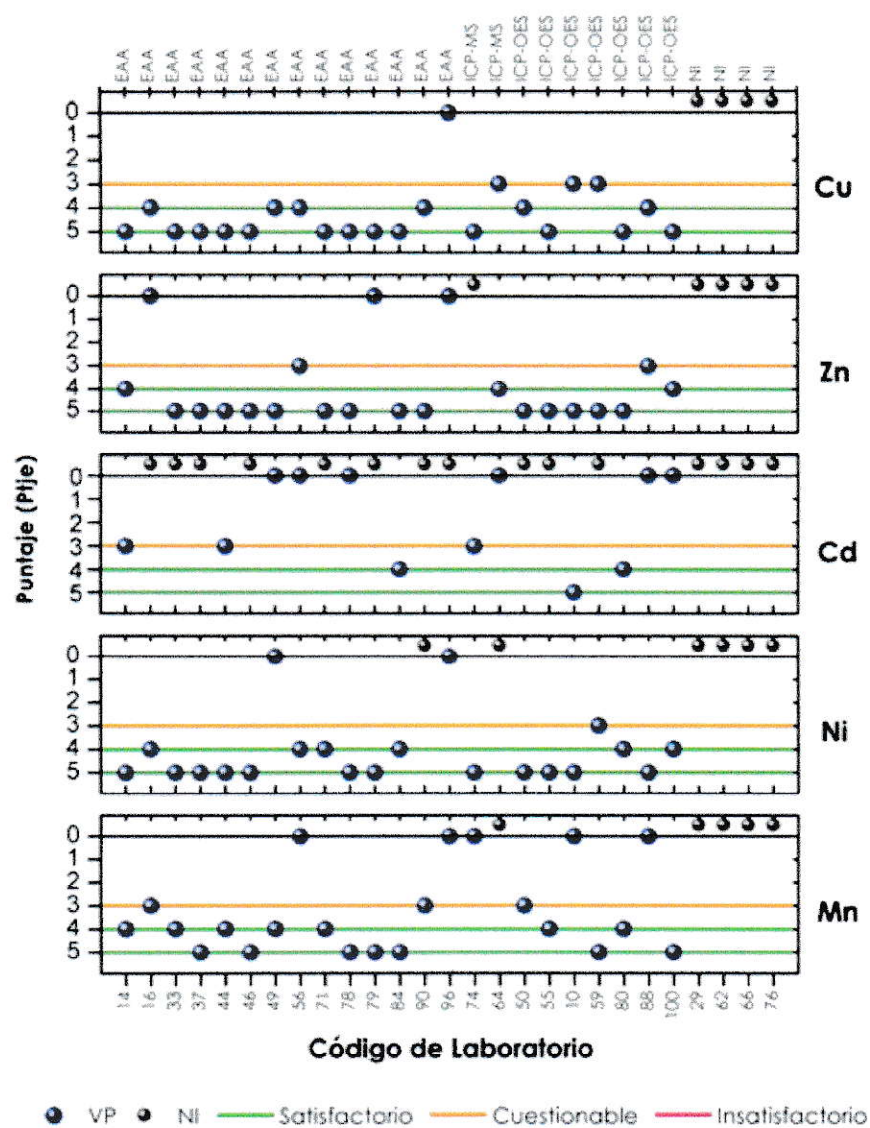


Figura 17. Técnicas instrumentales empleadas y puntajes obtenidos en la determinación de los metales.

Los laboratorios que eligieron la técnica ICP-MS no obtuvieron muy buenos resultados a pesar que esta técnica goza de un amplio reconocimiento como técnica principal para el análisis traza de metales. Esta técnica tiene una sensibilidad muy por encima de la que proporciona la técnica ICP-OES; pero para la cuantificación de

cadmio entregaron valores inferiores al de consenso, para níquel los dos laboratorios usaron distintas combinaciones de ácido ($\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ para el lab.64 y $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ para lab. 74) las que pudieron afectar sus resultados (uno satisfactorio y el otro NI); para el caso de manganeso el laboratorio 74 utilizó HF en la mezcla de metales la cual no entrega buenos resultados. Para los otros metales la elección de la técnica instrumental no se relaciona con el puntaje obtenido, demostrando que ambas técnicas más utilizadas: EAA llama e ICP-OES son las más comunes en la determinación de metales.

4.2.3.3. Longitud de onda

La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporcionará la información para cuantificarlo.

Los laboratorios participantes registraron las siguientes longitudes de onda utilizada; a continuación se presentan las tablas con los resultados en general entregados por los laboratorios y los gráficos con relación a los puntajes obtenidos para cada metal.

Tabla 37. Resultados de longitudes de onda por laboratorios

Cu		Zn		Cd		Ni		Mn	
λ , nm	# Lab	λ , nm	# Lab	λ , nm	# Lab	λ , nm	# Lab	λ , nm	# Lab
224,7	2	206,2	1	214,4	2	231,0	1	257,6	5
324,0	1	213,8	1	226,5	4	231,6	5	259,4	1
324,3	1	213,9	19	228,0	1	232,0	12	279,5	14
324,7	6	324,8	1	228,8	13	252,0	1	279,8	1
324,8	11	NI	5	324,8	1	324,8	1	324,8	1
327,4	1	NA	1	NI	5	341,5	1	NI	4
NI	4			NA	2	NI	5	NA	2
NA	2					NA	2		

NI: No Informa; NA: No Aplica (ICP-MS)

Las diversas longitudes de onda ocupadas por los laboratorios, pueden variar según el equipo utilizado; en el caso de ICP se entregan varias opciones de longitudes de onda para cada metal, en la tabla siguiente se pueden ver éstas.

Tabla 38. Longitudes de onda para ICP-OES

Elemento	Λ 1 (nm)	Λ 2 (nm)	Λ 3 (nm)
Cadmio	226,5	214,4	
Níquel	221,6	232,0	341,4
Cobre	224,7	324,8	
Manganeso	257,6	259,4	
Zinc	202,5	213,9	

Las longitudes de onda seleccionadas por la mayoría de los laboratorios fueron: Cu (324,8nm), Zn (213,9nm), Cd (228,8nm), Ni (232,0nm) y Mn (279,5nm).

A continuación se presentan los gráficos, donde se relacionan las longitudes de onda utilizadas por cada laboratorio y el puntaje obtenido en la determinación de cada metal.

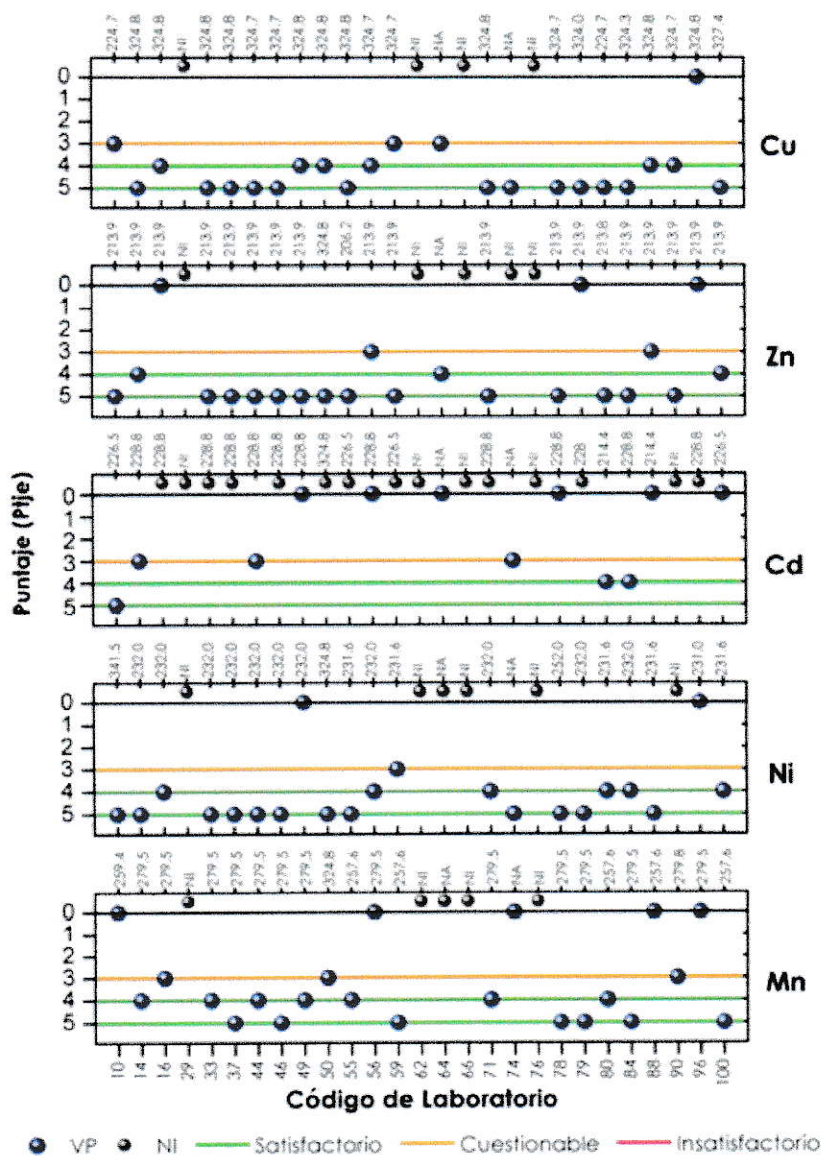


Figura 18. Longitudes de onda empleadas y puntajes obtenidos en la determinación de metales.

La longitud de 224,7 nm utilizada por dos laboratorios para la cuantificación de cobre reportó un resultado satisfactorio (lab 80) y otro cuestionable (lab 10), la diferencia entre ambos son los ácidos utilizados para la mineralización; el laboratorio 80 empleó una combinación de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ en cambio el laboratorio 10 usó $\text{HNO}_3 - \text{HF}$, esta diferencia puede indicar que es necesario agregar H_2O_2 para degradar la materia orgánica. El laboratorio 96 fue el que ocupó cenizas con HNO_3 al 10% y todos sus resultados fueron insatisfactorios a pesar de ocupar las longitudes de onda de la mayoría de los participantes.

Para zinc el laboratorio 55 que ocupó una longitud de 206,2 nm obtuvo un resultado satisfactorio y tiene la misma combinación de ácidos que el laboratorio 16, con puntaje cuestionable, pero distinta longitud de onda 213,9 nm; éste y el laboratorio 79 con la combinación $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ obtuvieron insatisfactorio en su reporte de concentración. Estos dos casos no son atribuibles a la longitud empleada, la combinación de los ácidos o ambos dos porque hay otros laboratorios con los mismos métodos y reportaron correctamente considerándose resultados aleatorios.

El caso de cadmio, donde los 3 laboratorios que reportaron un buen resultado eligieron distintas longitudes de onda para cuantificarlo y diferentes combinaciones de ácido, no se encuentra relación entre los factores y su puntaje.

Para níquel, el laboratorio 59 utilizó una longitud de onda de 231,6 nm y un combinación de ácidos de $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ al igual que los laboratorios 33 y 79, pero éstos usaron una longitud de 232 nm y obtuvieron resultados satisfactorios.

Finalmente para manganeso, el laboratorio 10 el único que utilizó una longitud de 259,4 nm y además HF para su digestión obtuvo puntaje insatisfactorio, pudiendo afectarle ambos factores para su resultado erróneo. De los laboratorios que ocuparon la longitud 257,6 nm solamente obtuvo insatisfactorio el laboratorio 88 por el uso de HF, indicando que los ácidos utilizados para la mineralización influyen más que la longitud con la que se cuantifica.

El laboratorio 50 indicó todas sus longitudes de onda como 324,8 nm lo cual se consideró como error de escritura, pero se incluye igualmente en los resultados.

4.2.3.4. Modificación de matriz

Todos los laboratorios reportaron no haber modificado la matriz para realizar el tratamiento de ésta.

A continuación se indica en una tabla los resultados

Tabla 39. Resultados modificación de matriz entregados por los laboratorios

	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
No Modifica	15	15	14	14	15
NI	13	13	14	14	13

NI: No Informa

4.2.3.5. Corrección de línea base

Los laboratorios que utilizaron corrección de línea base indicaron lo siguiente:

Tabla 40. Resultados corrección de línea base entregados por los laboratorios

Tipo de corrección	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
Deuterio	8	14	12	12	11
Otra	0	0	0	0	0
No Usan	6	1	1	1	3
No Informa	5	5	6	7	6
No Aplica	9	8	9	8	8

Los laboratorios que ocupan la técnica de EAA llama prefieren ocupar la lámpara de deuterio para su corrección.

Tabla 41. Resultados corrección de línea base y puntajes obtenidos

	Realiza Corrección línea base			No realiza corrección línea base			NI
	S	C	I	S	C	I	
Cu	7	0	1	5	0	0	1
Zn	9	1	3	1	0	0	0
Cd	0	2	3	1	0	0	0
Ni	9	0	2	1	0	0	1
Mn	7	2	2	2	0	0	1

S: satisfactorio; C: cuestionable; I: insatisfactorio; NI: no indica

No se encuentra una relación entre hacer corrección de línea base y los puntajes obtenidos en la determinación de los metales, sin embargo todos los laboratorios que no realizaron la corrección obtuvieron puntaje satisfactorio, pero fueron muy pocos para sacar una relación.

4.2.3.6. Acreditación de los laboratorios participantes

Los Laboratorios acreditados por un organismo nacional o internacional permiten determinar su competencia para realizar determinados tipos de ensayo, mediciones y calibraciones; por lo tanto la acreditación es un reconocimiento formal de la competencia del laboratorio y, como tal, brinda a los clientes un medio para acceder a servicios de calibración y ensayo confiables.

Del total de laboratorios participantes en el ejercicio colaborativo, 16 informan que Si poseen acreditación, 6 indican que No poseen acreditación y 6 No Informan (NI).

Para cada metal se presentan la cantidad de laboratorios acreditados o no acreditados y los puntajes obtenidos.

Tabla 42. Resultados de acreditación y resultados obtenidos por laboratorios participantes

Codigo lab	ACR	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EC-002-07-010	Si	CUE	SAT	SAT	SAT	IST
EC-002-07-014	Si	SAT	SAT	CUE	SAT	SAT
EC-002-07-016	Si	SAT	IST	NI	SAT	CUE
EC-002-07-029	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-033	Si	SAT	SAT	NI	SAT	SAT
EC-002-07-037	No	SAT	SAT	NI	SAT	SAT
EC-002-07-044	Si	SAT	SAT	CUE	SAT	SAT
EC-002-07-046	Si	SAT	SAT	NI	SAT	SAT
EC-002-07-049	NI	SAT	SAT	IST	IST	SAT
EC-002-07-050	No	SAT	SAT	NI	SAT	CUE
EC-002-07-055	Si	SAT	SAT	NI	SAT	SAT
EC-002-07-056	No	SAT	CUE	IST	SAT	IST
EC-002-07-059	Si	CUE	SAT	NI	CUE	SAT
EC-002-07-062	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-064	NI	CUE	SAT	IST	NI	NI
EC-002-07-066	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-071	Si	SAT	SAT	NI	SAT	SAT
EC-002-07-074	Si	SAT	NI	CUE	SAT	IST
EC-002-07-076	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-078	Si	SAT	SAT	IST	SAT	SAT
EC-002-07-079	Si	SAT	IST	NI	SAT	SAT
EC-002-07-080	No	SAT	SAT	SAT	SAT	SAT
EC-002-07-084	Si	SAT	SAT	SAT	SAT	SAT
EC-002-07-088	No	SAT	CUE	IST	SAT	IST
EC-002-07-090	Si	SAT	SAT	NI	NI	CUE
EC-002-07-096	No	IST	CUE	NI	IST	IST
EC-002-07-099	Si	SAT	SAT	SAT	SAT	CUE
EC-002-07-100	Si	SAT	SAT	IST	SAT	SAT

ACR: Acreditación; SAT: Satisfactorio; CUE: Cuestionable; IST: Insatisfactorio; NI: No Indica

Según los resultados obtenidos, existen dos laboratorios (en negrita) que obtuvieron satisfactorio en todas las cuantificaciones de los metales; el laboratorio 80 indicó que no está acreditado y el 84 que sí lo está, demostrando que no es suficiente

la acreditación para realizar buenas mediciones, por lo mismo se realizan estos ejercicios interlaboratorios para probar las capacidades de los laboratorios en una matriz en particular y dejar en evidencia, en este caso, las pocas opciones que tienen las autoridades cuando quieran realizar mediciones de estos metales en sedimento marino.

Los laboratorios 33, 44, 46, 55, 71, 78 y 100 obtuvieron buenos resultados en cuatro metales a excepción de cadmio, indicando que no pueden determinar con precisión bajas concentraciones.

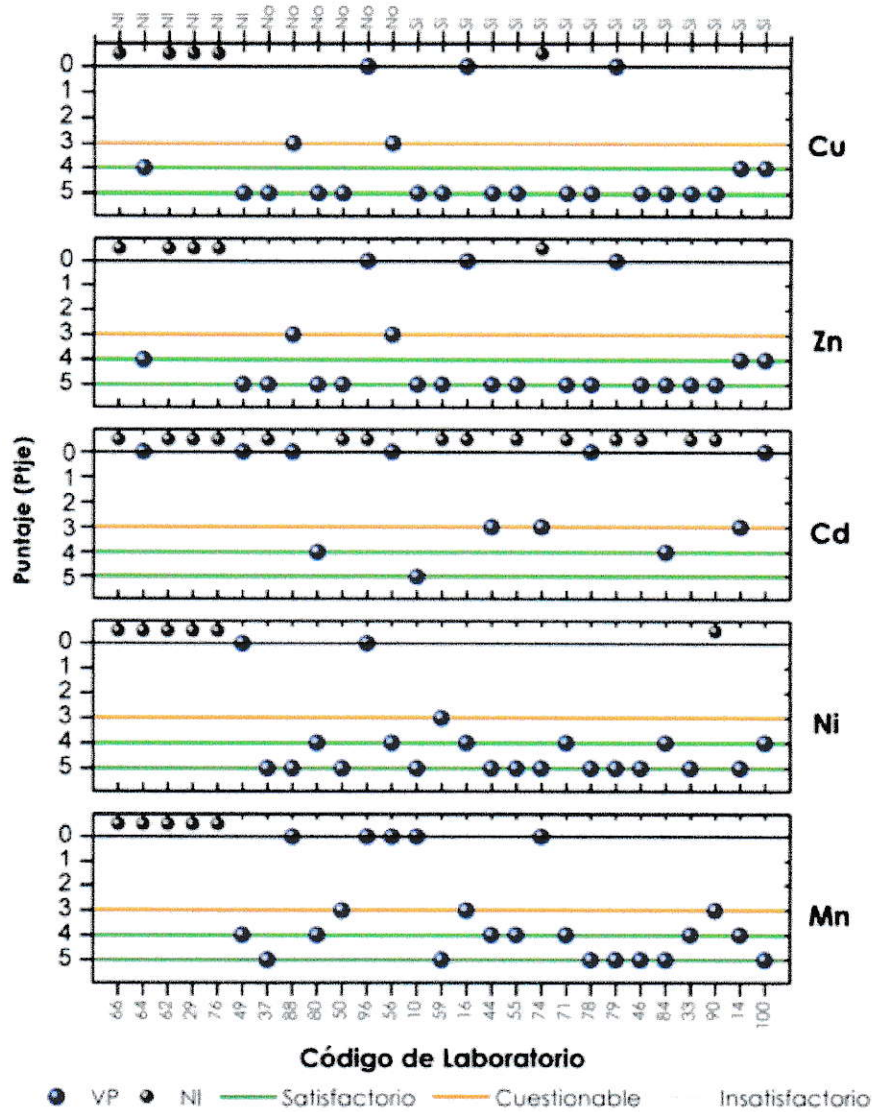


Figura 19. Acreditación de laboratorios y puntajes obtenidos en la determinación de metales.

A modo de resumen se presenta la siguiente tabla.

Tabla 43. Resumen de laboratorios acreditados con respecto a los resultados obtenidos

		# SAT	# CUE	# IST	# NI
Cu	# Lab Acreditados	14	2	0	0
	# Lab No Acreditados	5	0	1	0
Zn	# Lab Acreditados	13	0	2	2
	# Lab No Acreditados	3	2	1	0
Cd	# Lab Acreditados	3	3	2	8
	# Lab No Acreditados	1	0	2	3
Ni	# Lab Acreditados	14	1	0	1
	# Lab No Acreditados	5	0	1	0
Mn	# Lab Acreditados	11	3	2	0
	# Lab No Acreditados	2	1	3	0

SAT: Numero de Satisfactorios; # CUE: Numero de Cuestionables; # IST: Numero de Insatisfactorios; # NI: Numero de No Informan.

En general, los laboratorios que indican estar acreditados obtuvieron mejores resultados que los no acreditados en la determinación individual de los metales a excepción del cadmio.

V. CONCLUSIONES

1. Se desarrollaron procedimientos para la elaboración de un candidato a material de referencia chileno en sedimentos marinos para la determinación de cobre, zinc, cadmio, níquel y manganeso, al cual se le demostró su homogeneidad en el mes de octubre de 2007 y su trazabilidad con un material de referencia certificado.
2. Se generó un material de referencia chileno en sedimentos marinos para la determinación de: cobre, zinc, níquel, manganeso y cadmio, para el cual se obtuvo un valor de consenso en un ejercicio colaborativo.
3. Utilizando mineralización ácida asistida por microondas y dos técnicas de cuantificación (EAA llama e ICP-OES) para los metales analizados: Cu, Zn, Cd, Ni y Mn quedó comprobada la homogeneidad del material preparado y se puede indicar que el candidato a material de referencia constituye una muestra homogénea dentro de un mismo envase y en el lote preparado.
4. La trazabilidad determinada a través de análisis estadístico de los datos de lectura del material de referencia certificado, que pasó por los mismos procedimientos que las muestras de sedimentos marinos del candidato a material de referencia, nos indicó que los resultados obtenidos son confiables con respecto a los resultados reales de concentración de los metales determinados.

5. La realización del ejercicio colaborativo EC-002-07, donde el candidato a material de referencia fue evaluado para metales totales permite asignar un valor de consenso al material y evaluar el desempeño analítico de los laboratorios participantes, permitiendo así oportunidades de mejora continua.

6. El desempeño de los laboratorios no es homogéneo demostrado en la cuantificación de los metales Cu, Zn y Ni que en general fue bueno señalado por los resultados satisfactorios obtenidos, el Mn obtuvo en cambio un poco mas de la mitad de resultados satisfactorios y para el cadmio se reportan muy pocos valores; resumiendo que de los laboratorios participantes solo 2 realizan las mediciones de los 5 metales en forma correcta.

7. La información requerida en el ejercicio colaborativo no es entregada por todos los laboratorios; a pesar de ello se puede obtener una base comparativa de las metodologías la cual permita unificar las técnicas de análisis de metales totales en la matriz de sedimentos marinos de los laboratorios que se dedican a la fiscalización o los análisis para la industria acuícola en el país.

VI. RECOMENDACIONES

1. En el caso de los laboratorios que obtuvieron puntaje 0 (Insatisfactorio) deben revisar sus métodos para la determinación de metales o mejorar sus técnicas para asegurar la calidad de sus resultados. Para los laboratorios que obtuvieron puntaje 3 (Cuestionable) deben poner atención en sus métodos y analizar los errores en la medición de metales.
2. Para la determinación de un metal en baja concentración, como cadmio, el cual presentó problemas para cuantificarlo en la mayoría de los laboratorios, es de ayuda el uso de un material de referencia para obtener resultados confiables.
3. La mayoría de los laboratorios optó por el uso de HNO_3 solo o en combinación con otros ácidos. Para la cuantificación de manganeso no se debe utilizar HF en la mineralización ya que entrega resultados sobreestimados de la concentración real. El uso de $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ entrega buenos resultados en la cuantificación de los metales, señalando que el H_2O_2 ayuda en la degradación de la materia orgánica y permite mejores resultados.
4. La acreditación de algunos laboratorios no es seguridad de obtener buenos resultados, demostrado en el ejercicio colaborativo, por lo mismo la participación de los laboratorios en estos ejercicios ayuda para que mejoren aun más sus métodos de análisis y puedan mantener sus acreditaciones.

VII. REFERENCIAS

Bremser, Wolfram. Incertidumbre: su estimación según las guías, y el papel de materiales de referencia. En: Leiva-Guzman Manuel A. (Ed.). Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios. Chile, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente – CENMA – Universidad de Chile, 2006. Pp 23-29.

CENMA. Centro Nacional del Medio Ambiente. 2008. Ejercicio Colaborativo “Metales en Sedimento marino y pH en agua de mar sintética. Informe de Resultados. Pp 11-14. (Documento interno).

Díaz Jiménez, Julio. 2007. Para Obtener el Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química. Caracterización de líquidos para ser usados como Materiales de Referencia Certificados en densidad. Asesores: M.C. Luis Becerra Santiago, Ing. Luz Centeno González, Dra. Florianne Castillo Borja y Dr. Ulises Bravo Sánchez. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Centro Nacional de Metrología - CENAM. Pp12.

D.F.L. N° 725/1967. Chile. Código Sanitario. Ministerio de Salud, Santiago, Chile, enero de 1968.

D.S. N° 95/2001. Chile. Reglamento del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental. Ministerio Secretaria General de la Presidencia, Santiago, Chile, septiembre de 1995.

D.S. N° 319/2001. Chile. Reglamento de Medidas de Protección, Control y Erradicación Enfermedades de alto riesgo para especies. Ministerio de economía fomento y reconstrucción, Santiago, Chile, agosto de 2001.

D.S. N° 320/2001. Chile. Reglamento Ambiental para la Acuicultura. Ministerio de Economía Fomento y Reconstrucción, Santiago, Chile, diciembre de 2001.

Ginocchio, Rosanna; Torres, Juan C. y Rodríguez, Patricio H. 2005. Biodisponibilidad de metales y efectos ambientales del cobre en suelos agrícolas. En: Juan Carlos Torres P. (Ed.). Cobre, Medio Ambiente y Salud aportes de la ciencia. Chile, Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia, 2005. Pp 204-217.

GUM:1995 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML). Guide to the expresión of uncertainty in measurement

ILAC G22:2004. Use of proficiency testing as a tool for accreditation in testing.

ILAC P9-2005. Política de ILAC para la participación en actividades nacionales e internacionales de ensayos de aptitud. Pp 5

ILAC P10:2002. ILAC policy on traceability of measurement results.

ILMAL-019. 2007. Instructivo del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Determinación de Metales pesados por ICP-OES. Pp 2. (Documento interno).

ILMR-005. 2006. Instructivo del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Estudio de Homogeneidad y Estabilidad para materiales de referencia y muestras de comparaciones interlaboratorios. Pp 5-7. (Documento interno).

ILMAS-016. 2007. Instructivo del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Determinación de Cu total en sedimentos marinos por espectroscopia de absorción atómica con llama. Pp 2, 4-10. (Documento interno).

ILMAS-017. 2007. Instructivo del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Determinación de Cu biodisponible en sedimentos marinos por espectroscopia de absorción atómica con llama. Pp 2. (Documento interno).

ILMAS-018. 2007. Instructivo del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Determinación de Zn total en sedimentos marinos por espectroscopia de absorción atómica con llama. Pp 2, 4-10. (Documento interno).

ISO 35:2006. Reference materials - General and statistical principles for certification.

ISO 8402:94. Gestión de la Calidad y aseguramiento de la Calidad. Vocabulario.

ISO 9000:2000. Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y Vocabulario.

ISO/DIS 13528:2002. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Pp 60-61.

ISO Guide 33:2000. Uses of certified reference materials. ISO 2000. Ginebra

ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). 2008. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM).

Leiva-Guzmán Manuel A. Metrología Química, tendencias y desafíos. En su: Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios. Chile, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente - CENMA - Universidad de Chile, 2006. Pp 8-15.

Ley N° 18.892. Chile. Ley General de Pesca y Acuicultura. D.S. (E.F. y R.) N° 430, el 28 septiembre de 1991, que fijó el texto refundido, coordinado y sistematizado de la Ley N° 18.892, de 1989 y sus modificaciones. Publicada en D.O. N° 34.172, de 21 de enero de 1992.

Ley N° 19.300. Chile. Ley de Bases del Medioambiente. Ministerio Secretaria General de la Presidencia, Santiago, Chile, marzo de 1994. Modificada por la Ley N° 20.173 (D.O. 27.03.2007) que crea el cargo de Presidente de la Comisión Nacional del Medio Ambiente y le confiere rango de Ministro de Estado.

LGC/VAM. 2000. Development and harmonisation of measurement uncertainty principles. Part (d): protocol for uncertainty evaluation from validation data.

Linsinger, Thomas. Comparación del Resultado de una medida con el valor de referencia certificado. En: Leiva-Guzmán Manuel A. (Ed.) Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios. Chile, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente - CENMA - Universidad de Chile, 2005. pp 64. (Nota técnica de European Reference Materials – ERM).

NCh 2444.Of 1999. Términos y Definiciones usados en relación con materiales de referencia. Instituto Nacional de Normalización – INN Chile. Pp 2-4

NCh 2448.Of 2000. Directrices sobre sistemas de calidad para la producción de materiales de referencia. Instituto Nacional de Normalización – INN Chile. Pp 4.

NCh 2487.Of 2000. Principios generales para el uso de los materiales de referencia certificados en las mediciones. Instituto Nacional de Normalización – INN Chile. Pp 1-2.

NCh ISO 17025.Of 2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. División de Normas del Instituto Nacional de Normalización.

Riu, Jordi; Maroto, Alicia; Boqué, Ricard y Rius F. Xavier. Determinación de la trazabilidad en medidas químicas. En: Leiva-Guzmán Manuel A. (Ed.) Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios. Chile, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente - CENMA - Universidad de Chile, 2006. Pp 16-18.

CONAPACH. Confederación Nacional de Pescadores Artesanales de Chile. [en línea] <<http://www.conapach.cl/template.php?pag=articulo&id=98>> [consulta: mayo 2008].

INN. Instituto Nacional de Normalización. [en línea] <<http://www.inn.cl/metrologia/portada/index.php> [consulta: mayo 2008].

OLACH. Observatorio Laboral y Ambiental de Chiloé. [en línea] <http://www.olach.cl/index.php?option=com_content&task=view&id=1951> [consulta: julio 2009]

SalmonChile. Asociación de la industria del salmón. [en línea] <<http://www.salmonchile.cl/frontend/seccion.asp?contid=473&secid=6&secoldid=6&subsecid=141&pag=1>> [consulta: mayo 2008].

SERNAPESCA. Servicio Nacional de Pesca. [en línea] <http://www.sernapesca.cl/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=185> [consulta: mayo 2008].

VIII. ANEXOS

Anexo 1

1.1. Certificado de análisis

High-Purity Standards, Inc. (HPS) crea materiales de referencia durante los últimos 15 años con gran pureza en los estándares espectrométricos para: EAA, ICP, ICP-MS y el IC. Crean muestras personalizadas y de difícil preparación para satisfacer las necesidades de los clientes. El certificado mostrado a continuación en la Figura 18, entrega la concentración de los metales que se encuentran en mayor cantidad y los traza, además de azufre, carbono y nitrógeno. La certificación es por lo menos con dos diferentes métodos analíticos.



P.O. Box 41727
 Charleston, SC 29423
 TEL: (843) 767-7900
 FAX: (843) 767-7906

CAT. NO. CRM-MS-S

Certificate of Analysis

HPS Certified Reference Material Marine Sediment Lot No. 830702

This Certified Reference Material is marine sediment obtained from Charleston, South Carolina, harbor. The certified values are based on at least two independent analytical techniques for major, minor, and trace elements after a total HNO_3 , HF and HClO_4 procedure.

The material was collected at low tide near the Charleston Marina in plastic buckets and transported to the laboratory. The sediment was allowed to settle and water removed. The sediment was transferred onto a 2 ft. X 4 ft. polyethylene-lined drying tray and air dried for several days in direct sunlight. The sediment was dried under infrared heat lamps, ground in a ballmill and sieved. Coarse particles were removed and only particles that pass a 100 mesh sieve were saved. The coarse particles were reground and sieved. The saved material was transferred to a 55-gal polyethylene mixing-drum and blended for several hours. Then the material was bottled into 50-g units. Randomly selected bottles were taken for the final homogeneity testing.

Instructions for drying: Sample should be dried for 2 h at 110°C . Volatile elements (i.e., Hg) should be determined on samples as received. Separate samples should be dried as previously described to obtain a correction factor for moisture. The weight loss on drying was determined to be in the range of 0.5 to 1.0 percent.

Preparation of Sample for Analysis:

(A) Total Digestion Method: Transfer 2.000 g of the dried material to a clean 100 mL Teflon beaker. Add 5 mL of high-purity HNO_3 and 10 mL of HF, cover beaker with a Teflon lid and digest on a hot plate at 120°C for 6-8 h. Remove the lid and add 10 mL of HClO_4 . (NOTE: If the sample has gone dry or contains less than 5 mL of acid, add an additional 5 mL of HNO_3 .) Continue the digestion on a hot plate at 160°C to strong fumes of perchlorate; continue until sample is moist dry. Rinse down the sides of the beaker with water and take sample to moist dryness. Add 5 mL of HNO_3 and 20 mL of H_2O and heat to dissolve the residue. Filter off the insoluble residue using a quantitative filter paper. Save the filtrate and return the filter paper with residue to the beaker. Add 10 mL of HNO_3 to the beaker and heat to destroy the filter paper. Add 10 mL of HF and cover beaker with a Teflon lid. Heat the solution for 1 hour at a temperature of 120°C . Then remove the Teflon lid, rinse down the sides of the beaker, and add 10 mL of HClO_4 . Heat to strong fumes of perchlorate. Rinse down the sides of the beaker and continue to heat until the sample is moist dry. Add 5 mL of HNO_3 and 15 mL of water and heat to dissolve residue. (NOTE: The solution should be clear at this stage.) If so desired, the analyst can ignore any residue or repeat the addition of HF and HClO_4 . Combine this solution with the filtrate and dilute to a calibrated volume with water and proceed with the analysis of the analytes by AAS, ICP, or ICP/MS.

(B) EPA 3050B(HNO_3/HCl) Digestion Method: Transfer 2.000 g of the dried material to a clean Teflon beaker and proceed as described in the EPA procedure.

Figura 20. Certificado material de referencia (Figura 7), página 1/2.

Page 2
CRM-MS-S

Certified Values: The certified values are based on the results of 5 to 30 determinations by two independent analytical techniques. The estimated uncertainties at the 95-percent confidence limits include those due to sample variation, possible method differences and errors of measurement.

Major Elements

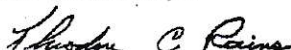
Element	Total Digestion Concentration, mg/g	3050B (HNO ₃ /HCl) Digestion Concentration mg/g
Al	66.8 ± 2.6	23.3 ± 0.9
Ca	40.0 ± 1.4	36.3 ± 0.5
Fe	39.2 ± 1.7	29.1 ± 0.3
K	9.76 ± 1.08	2.89 ± 0.18
Mg	10.4 ± 0.3	8.94 ± 0.28
Na	19.4 ± 1.2	17.2 ± 0.6
P	1.24 ± 0.12	(1.2)
Ti	4.06 ± 0.21	(0.2)
*S	10.0 ± 0.2	(10)
*C	14.8 ± 0.3	
*N	3.6 ± 0.8	

Trace Elements

Element	Concentration, µg/g	Concentration µg/g
Ag	(0.1)	<0.005
As	14.4 ± 1.5	12.8 ± 2.4
Ba	196 ± 15	31.0 ± 2.7
Be	()	(1)
Cd	(c 3)	0.2
Co	9.69 ± 2.02	6.31 ± 0.54
Cr	128 ± 15	47.1 ± 7.8
Cu	35.5 ± 6.0	34.4 ± 1.4
Li	64.8 ± 6.3	38.2 ± 4.8
Mn	448 ± 30	352 ± 30
Mo	<0.05	<0.05
Ni	35.2 ± 4.8	16.4 ± 2.1
Pb	77.2 ± 12.0	70.2 ± 4.2
Sb	(0.9)	<0.005
Se	(0.7)	<0.005
Sn	10.2 ± 1.8	6.3 ± 1.5
Sr	190 ± 18	149 ± 12
Tl	<0.005	<0.005
V	101 ± 12	47.6 ± 4.5
Zn	157 ± 20	134 ± 10

Values in parenthesis are given for information purposes only.

*By combustion: Elemental Analyzer



Theodore C. Rains, Ph. D.
President

Figura 21. Certificado Material de Referencia (Figura 7), página 2/2.

Anexo 2

2.1. Resultados de desempeño de laboratorios

Determinación de la concentración de los metales: Cu, Zn, Cd, Ni y Mn en mg/kg.

◆ Cobre:

Tabla 44. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de cobre en sedimento marino en unidades de mg/kg

Código Lab	Cobre (Cu, mg/kg)				
	VR	VD	VP	Cota-z	Pje
EC-002-07-010	52,1	56,9	54,5	2,58	3
EC-002-07-014	37,81	37,26	37,54	-0,30	5
EC-002-07-016	30,2	30,81	30,51	-1,49	4
EC-002-07-029	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-033	43,9	44,1	44	0,80	5
EC-002-07-037	40,52	40,71	40,62	0,22	5
EC-002-07-044	38,86	38,19	38,53	-0,13	5
EC-002-07-046	33,8	33,6	33,7	-0,95	5
EC-002-07-049	42	50	46	1,14	4
EC-002-07-050	49,5	49,8	49,7	1,76	4
EC-002-07-055	36,96	37,15	37,06	-0,38	5
EC-002-07-056	45,2	46,4	45,8	1,10	4
EC-002-07-059	23,60	23,25	23,43	-2,69	3
EC-002-07-062	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-064	23,115	23,115	23,115	-2,75	3
EC-002-07-066	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-071	38,35	37,90	38,13	-0,20	5
EC-002-07-074	33,7	34,0	33,9	-0,92	5
EC-002-07-076	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-078	38,2	40,4	39,3	0,00	5
EC-002-07-079	39,2	39,9	39,6	0,05	5
EC-002-07-080	42,65	41,79	42,22	0,50	5
EC-002-07-084	36,3	35,5	35,9	-0,58	5
EC-002-07-088	52,3	46,5	49,4	1,71	4
EC-002-07-090	34	32	33	-1,07	4
EC-002-07-096	9	9	9	-5,14	0
EC-002-07-099 ⁽¹⁾	42,77	42,58	42,68	0,57	5
EC-002-07-100	40,8	42,0	41,4	0,36	5

VR: Valor reportado; VD: Valor reportado duplicado; VP: Valor promedio; NI: No informado; 0*: Reportado Bajo el LD o No reportado; (1): resultados omitidos en evaluación estadística (por omisión en el informe no se incluyeron los resultados reportados por el laboratorio EC-002-07-099. Ante lo cual se inicio una investigación por parte del comité técnico de comparaciones interlaboratorio).

◆ Zinc:

Tabla 45. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de zinc en sedimento marino en unidades de mg/kg

Zinc (Zn, mg/kg)					
Código Lab	VR	VD	VP	Cota-z	Pje
EC-002-07-010	99,1	85,2	92,2	0,59	5
EC-002-07-014	98,57	97,82	98,2	1,06	4
EC-002-07-016	40,07	41,17	40,62	-3,47	0
EC-002-07-029	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-033	91,4	92,0	91,7	0,55	5
EC-002-07-037	73,80	73,67	73,74	-0,86	5
EC-002-07-044	83,02	82,97	83	-0,13	5
EC-002-07-046	86,7	88,8	87,8	0,24	5
EC-002-07-049	75	87	81	-0,29	5
EC-002-07-050	90,9	89,9	90,4	0,45	5
EC-002-07-055	73,20	71,92	72,56	-0,96	5
EC-002-07-056	110,3	113,1	111,7	2,13	3
EC-002-07-059	76,11	76,52	76,32	-0,66	5
EC-002-07-062	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-064	59,326	59,326	59,326	-2,00	4
EC-002-07-066	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-071	71,85	72,81	72,33	-0,97	5
EC-002-07-074	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-076	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-078	89,5	90,7	90,1	0,43	5
EC-002-07-079	194,5	192	193	8,52	0
EC-002-07-080	85,20	84,20	84,70	0,00	5
EC-002-07-084	88,6	89,5	89,1	0,35	5
EC-002-07-088	118,0	115,9	117,0	2,54	3
EC-002-07-090	99	76	88	0,26	5
EC-002-07-096	28,9	27,7	28,3	-4,44	0
EC-002-07-099 ⁽¹⁾	87,65	87,15	87,40	0,21	5
EC-002-07-100	66,7	70,7	68,7	-1,26	4

VR: Valor reportado; VD: Valor reportado duplicado; VP: Valor promedio; NI: No informado; 0*: Reportado Bajo el LD o No reportado; (1): resultados omitidos en evaluación estadística (por omisión en el informe no se incluyeron los resultados reportados por el laboratorio EC-002-07-099. Ante lo cual se inicio una investigación por parte del comité técnico de comparaciones interlaboratorio).

◆ Cadmio:

Tabla 46. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de cadmio en sedimento marino en unidades de mg/kg

Cadmio (Cd, mg/kg)					
Código Lab	VR	VD	VP	Cota-z	Pje
EC-002-07-010	0,7	0,61	0,66	0,00	5
EC-002-07-014	0,99	1,03	1,01	2,65	3
EC-002-07-016	< LD	< LD	0*	0*	0*
EC-002-07-029	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-033	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-037	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-044	0,999	1,095	1,047	2,93	3
EC-002-07-046	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-049	3,40	3,60	3,50	21,52	0
EC-002-07-050	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-055	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-056	0,22	0,2	0,21	-3,41	0
EC-002-07-059	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-062	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-064	0,195	0,195	0,195	-3,52	0
EC-002-07-066	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-071	<LC	<LC	0*	0*	0*
EC-002-07-074	0,29	0,29	0,29	-2,80	3
EC-002-07-076	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-078	1,65	1,57	1,61	7,20	0
EC-002-07-079	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-080	0,467	0,482	0,475	-1,40	4
EC-002-07-084	0,51	0,51	0,51	-1,14	4
EC-002-07-088	29,8	27,2	28,5	210,91	0
EC-002-07-090	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-096	<LD	<LD	0*	0*	0*
EC-002-07-099 ⁽¹⁾	0,64	0,67	0,66	0,00	5
EC-002-07-100	3,54	3,63	3,59	22,20	0

VR: Valor reportado; VD: Valor reportado duplicado; VP: Valor promedio; NI: No informado; 0*: Reportado Bajo el LD o No reportado; (1): resultados omitidos en evaluación estadística (por omisión en el informe no se incluyeron los resultados reportados por el laboratorio EC-002-07-099. Ante lo cual se inicio una investigación por parte del comité técnico de comparaciones interlaboratorio).

◆ Níquel:

Tabla 47. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de níquel en sedimento marino en unidades de mg/kg

Código Lab	Níquel (Ni, mg/kg)				
	VR	VD	VP	Cota-z	Pje
EC-002-07-010	324	343	334	0,29	5
EC-002-07-014	327,74	320,58	324,16	0,09	5
EC-002-07-016	230,6	241,6	236,1	-1,75	4
EC-002-07-029	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-033	354	359	357	0,77	5
EC-002-07-037	348,04	349,27	348,66	0,60	5
EC-002-07-044	342,2	341,4	341,8	0,45	5
EC-002-07-046	300,4	302,6	301,5	-0,39	5
EC-002-07-049	769	809	789	9,77	0
EC-002-07-050	356,8	354,1	355,5	0,74	5
EC-002-07-055	284	273,8	278,9	-0,86	5
EC-002-07-056	415,3	412,8	414,1	1,96	4
EC-002-07-059	189,8	217,1	203,5	-2,43	3
EC-002-07-062	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-064	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-066	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-071	384,81	378,05	381,43	1,28	4
EC-002-07-074	326	319	323	0,06	5
EC-002-07-076	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-078	316,5	327,8	322,2	0,05	5
EC-002-07-079	328,9	326,4	327,7	0,16	5
EC-002-07-080	278,74	264,97	271,86	-1,00	4
EC-002-07-084	226,8	224,9	225,9	-1,96	4
EC-002-07-088	341,8	339,8	340,8	0,43	5
EC-002-07-090	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-096	107	109	108	-4,42	0
EC-002-07-099 ⁽¹⁾	397,4	397,2	397,3	1,61	4
EC-002-07-100	250	256	253	-1,40	4

VR: Valor reportado; VD: Valor reportado duplicado; VP: Valor promedio; NI: No informado; 0*: Reportado Bajo el LD o No reportado; (1): resultados omitidos en evaluación estadística (por omisión en el informe no se incluyeron los resultados reportados por el laboratorio EC-002-07-099. Ante lo cual se inicio una investigación por parte del comité técnico de comparaciones interlaboratorio).

♦ Manganeso:

Tabla 48. Valores reportados y resultados obtenidos para la concentración de manganeso en sedimento marino en unidades de mg/kg

Código Lab	Manganeso (Mn, mg/kg)				
	VR	VD	VP	Cota-z	Pje
EC-002-07-010	507	468	488	6,15	0
EC-002-07-014	316,78	323,77	320,28	1,75	4
EC-002-07-016	144	135,4	140	-2,99	3
EC-002-07-029	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-033	297	305	301	1,24	4
EC-002-07-037	253,3	255,3	254,3	0,01	5
EC-002-07-044	295,2	292,2	293,7	1,05	4
EC-002-07-046	253,39	253,24	253,32	-0,01	5
EC-002-07-049	210	218	214	-1,05	4
EC-002-07-050	340,8	338,8	339,8	2,26	3
EC-002-07-055	213,3	217,4	215,4	-1,01	4
EC-002-07-056	743,8	742,9	743,4	12,86	0
EC-002-07-059	228,3	226,2	227,3	-0,70	5
EC-002-07-062	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-064	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-066	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-071	205,04	210,30	207,67	-1,21	4
EC-002-07-074	839	830	835	15,27	0
EC-002-07-076	NI	NI	0*	0*	0*
EC-002-07-078	265,5	265,5	266	0,32	5
EC-002-07-079	263,9	263,4	263,7	0,26	5
EC-002-07-080	203,96	204,10	204,030	-1,31	4
EC-002-07-084	227,0	226,3	226,7	-0,71	5
EC-002-07-088	728,7	690,4	709,6	11,97	0
EC-002-07-090	149	189	169	-2,23	3
EC-002-07-096	43	41	42	-5,56	0
EC-002-07-099 ⁽¹⁾	348,6	376,4	362,5	2,85	3
EC-002-07-100	220	215	218	-0,94	5

VR: Valor reportado; VD: Valor reportado duplicado; VP: Valor promedio; NI: No informado; 0*: Reportado Bajo el LD o No reportado; (1): resultados omitidos en evaluación estadística (por omisión en el informe no se incluyeron los resultados reportados por el laboratorio EC-002-07-099. Ante lo cual se inicio una investigación por parte del comité técnico de comparaciones interlaboratorio).

2.2. Otros Resultados

◆ Técnicas de pre-tratamiento

Tabla 49. Información reportada por los laboratorios respecto de pretratamiento de la muestra

Código Lab	Mineralización húmeda (MH)	Tipo de Vaso (Vaso Abierto: VA, Vaso Cerrado: VC)	Tipo de Ácidos
EC-002-07-010	SI	VC	HNO ₃ – HF
EC-002-07-014	SI	VC	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-016	SI	VA	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-029	NI	NI	NI
EC-002-07-033	SI	VA	HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂
EC-002-07-037	SI	VC	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-044	SI	NI	HNO ₃
EC-002-07-046	SI	VC	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-049	SI	NI	HCl
EC-002-07-050	SI	VA	NI
EC-002-07-055	SI	VC	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-056	SI	VA	HNO ₃ – HF – HClO ₄
EC-002-07-059	SI	VA	HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂
EC-002-07-062	NI	NI	NI
EC-002-07-064	SI	NI	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-066	NI	NI	NI
EC-002-07-071	SI	VC	HNO ₃
EC-002-07-074	SI	VA	HNO ₃ – HF – HClO ₄
EC-002-07-076	NI	NI	NI
EC-002-07-078	SI	VA	HNO ₃ – HCl
EC-002-07-079	SI	VA	HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂
EC-002-07-080	SI	VC	HNO ₃ – H ₂ O ₂
EC-002-07-084	SI	NI	NI
EC-002-07-088	SI	VA	HNO ₃ – HF – HCl
EC-002-07-090	SI	VA	HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂
EC-002-07-096	NO*	NP*	NP*
EC-002-07-099	SI	VA	HNO ₃ – HCl – H ₂ O ₂
EC-002-07-100	SI	VC	HNO ₃ – HCl

NI: No informado; NP: No procede; * Cenizas c/HNO₃ 10%

◆ Parámetros Instrumentales

Tabla 50. Información reportada respecto del instrumental empleado

Código Lab	Tipo de Instrumental				
	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EC-002-07-010	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-014	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-016	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-029	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-033	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-037	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-044	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-046	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-049	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-050	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-055	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-056	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-059	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-062	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-064	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	NI	NI
EC-002-07-066	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-071	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-074	ICP-MS	NI	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
EC-002-07-076	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-078	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-079	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-080	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-084	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-088	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
EC-002-07-090	EAA	EAA	NI	NI	EAA
EC-002-07-096	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-099	EAA	EAA	EAA	EAA	EAA
EC-002-07-100	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES

NI: No informado; NA: No aplica; ICP-OES: Espectroscopia Óptica con plasma de acoplamiento inductivo; ICP-MS: Espectroscopia de Masas con plasma de acoplamiento; EAA: espectroscopia de absorción atómica.

◆ Longitud de Onda

Tabla 51. Información reportada respecto del parámetro instrumental de longitud de onda

Código Lab	Longitud de Onda (λ , nm)				
	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EC-002-07-010	224,7	213,9	226,5	341,5	259,4
EC-002-07-014	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-016	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-029	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-033	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-037	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-044	324,7	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-046	324,7	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-049	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-050	324,8	324,8	324,8	324,8	324,8
EC-002-07-055	324,8	206,2	226,5	231,6	257,6
EC-002-07-056	324,7	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-059	324,7	213,9	226,5	231,6	257,6
EC-002-07-062	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-064	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-066	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-071	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-074	NA	NI	NA	NA	NA
EC-002-07-076	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-078	324,7	213,9	228,8	252,0	279,5
EC-002-07-079	324,0	213,9	228,0	232,0	279,5
EC-002-07-080	224,7	213,8	214,4	231,6	257,6
EC-002-07-084	324,3	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-088	324,8	213,9	214,4	231,6	257,6
EC-002-07-090	324,7	213,9	NI	NI	279,8
EC-002-07-096	324,8	213,9	228,8	231,0	279,5
EC-002-07-099	324,8	213,9	228,8	232,0	279,5
EC-002-07-100	327,4	213,9	226,5	231,6	257,6

NI: No informado

◆ Corrección de línea base

Tabla 52. Información reportada respecto del uso de corrección de línea base

Código Lab	Corrección de Línea Base				
	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EC-002-07-010	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-014	No	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-016	No	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-029	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-033	No	Si	Si	Si	No
EC-002-07-037	NI	Si	NI	NI	NI
EC-002-07-044	No	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-046	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-049	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-050	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-055	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-056	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-059	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-062	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-064	NA	NA	NA	NI	NI
EC-002-07-066	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-071	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-074	NA	NI	NA	NA	NA
EC-002-07-076	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-078	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-079	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-080	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-084	No	No	No	No	No
EC-002-07-088	NA	NA	NA	NA	NA
EC-002-07-090	Si	Si	NI	NI	Si
EC-002-07-096	Si	Si	Si	Si	Si
EC-002-07-099	No	Si	Si	Si	No
EC-002-07-100	NA	NA	NA	NA	NA

NI: No informado; NA: No aplica

◆ Modificación de matriz

Tabla 53. Información reportada respecto del uso de modificador de matriz

Código Lab	Modificador de matriz				
	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
EC-002-07-010	No	No	No	No	No
EC-002-07-014	No	No	No	No	No
EC-002-07-016	No	No	No	No	No
EC-002-07-029	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-033	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-037	No	No	No	No	No
EC-002-07-044	No	No	No	No	No
EC-002-07-046	No	No	No	No	No
EC-002-07-049	No	No	No	No	No
EC-002-07-050	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-055	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-056	No	No	No	No	No
EC-002-07-059	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-062	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-064	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-066	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-071	No	No	No	No	No
EC-002-07-074	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-076	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-078	No	No	No	No	No
EC-002-07-079	No	No	No	No	No
EC-002-07-080	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-084	No	No	No	No	No
EC-002-07-088	NI	NI	NI	NI	NI
EC-002-07-090	No	No	NI	NI	No
EC-002-07-096	No	No	No	No	No
EC-002-07-099	No	No	No	No	No
EC-002-07-100	NI	NI	NI	NI	NI

NI: No informado

◆ Acreditación de los laboratorios

Tabla 54. Información reportada respecto de si el laboratorio cuenta con acreditación para los parámetros estudiados

Código Lab	Cuenta con acreditación
EC-002-07-010	Si
EC-002-07-014	Si
EC-002-07-016	Si
EC-002-07-029	NI
EC-002-07-033	Si
EC-002-07-037	No
EC-002-07-044	Si
EC-002-07-046	Si
EC-002-07-049	NI
EC-002-07-050	No
EC-002-07-055	Si
EC-002-07-056	No
EC-002-07-059	Si
EC-002-07-062	NI
EC-002-07-064	NI
EC-002-07-066	NI
EC-002-07-071	Si
EC-002-07-074	Si
EC-002-07-076	NI
EC-002-07-078	Si
EC-002-07-079	Si
EC-002-07-080	No
EC-002-07-084	Si
EC-002-07-088	No
EC-002-07-090	Si
EC-002-07-096	No
EC-002-07-099	Si
EC-002-07-100	Si

NI: No informado