

## 1. OBJETIVO

Establecer los lineamientos para asegurar el desempeño de las metodologías analíticas y la confiabilidad de los resultados de los ensayos realizados en el Laboratorio de Calidad Ambiental (LCA);

## 2. ALCANCE

Este instructivo asegura la trazabilidad, calidad y competencia de los resultados generados durante el proceso analítico desde el muestreo hasta la elaboración del informe. Aplica para los ensayos desarrollados bajo métodos normalizados, de igual forma para todo el personal del Laboratorio.

## 3. DEFINICIONES

- **Adicionado:** Es una muestra de la matriz a la cual se le ha agregado una cantidad conocida del analito de interés. Esta adición debe hacerse en la forma prevista en el diseño de las características del muestreo. La función de los adicionados es demostrar que no existen interferencias de matriz o que si existen son cuantificables y que la posible alteración o degradación del analito durante el muestreo o transporte no altera significativamente los resultados, entre otras características.
- **Agua grado reactivo:** es agua que se puede usar para preparar reactivos o en aplicaciones analíticas. El agua grado reactivo no contiene el compuesto o elemento a analizar. Hay varios tipos de agua de acuerdo al uso destinado, según Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Ed 23 el agua grado reactivo, según su calidad se clasifica en: alta calidad (C.E. < 0,1  $\mu\text{S/cm}$ ), calidad media (C.E. < 1  $\mu\text{S/cm}$ ), calidad baja (C.E. = 10  $\mu\text{S/cm}$ ).

En el laboratorio de Calidad Ambiental del IDEAM, se cuenta con agua de calidad media, la cual involucra el proceso de des ionización. Los datos obtenidos son registrados en el Formato de Control de parámetros del sistema de producción de agua tipo I y II M-S-LC-F017, los cuales permiten garantizar la calidad del agua utilizada en todas las metodologías analíticas.

**Tabla 1. Parámetros de control sistema de producción de agua tipo I yII**

Parámetro	Valor o rango permitido
Temperatura Tipo I	10-30°C
Conductividad Tipo I	0,1-0,4 $\mu\text{S/cm}$
Resistividad Tipo I	18 - 25 °C
TOC	$\leq 5$ ppb
Temperatura Tipo II	10 - 30°C
Conductividad Tipo I RO	$\leq 40$ $\mu\text{S/cm}$
Resistividad Tipo I EDI	10 - 15 M $\Omega$

- **Aguas naturales:** sustancia líquida cuyas propiedades originales no han sido alteradas por la actividad humana; y se clasifican en:
  - ✓ Superficiales, como aguas de lagos, lagunas, pantanos, arroyos con aguas permanentes intermitentes, ríos y sus afluentes, nevados y glaciares.
  - ✓ Subterráneas, en estado líquido o gaseoso que brotan de forma natural o por efecto de métodos artificiales.
  - ✓ Meteóricas o atmosféricas, que provienen de lluvias de precipitación natural o artificial.
- **Aguas residuales:** agua de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos y en general de cualquier otro uso.

- **Análisis físico – químico – microbiológico - hidrobiológico:** estudio de muestras líquidas, sólidas, sedimentables, e hidrobiológicas, que determinan la naturaleza y componentes de cada sistema físico; con el propósito de caracterizarlo.
- **Analista:** profesional idóneo en el área química o a fines, biología, microbiología o afines, con experiencia en análisis químico, microbiológico o hidrobiológico que ejecuta análisis en el laboratorio y ha demostrado su desempeño, su condición ha sido avalada por el líder técnico del grupo, líder de análisis (líder físico – químico) y por el oficial de calidad.
- **Analito:** elemento, compuesto o componente químicos que se analizan.
- **Aseguramiento de la calidad:** operaciones de laboratorio que especifica las medidas utilizadas para producir datos con precisión y sesgo conocidos. Sirven como un mecanismo para minimizar los errores analíticos y permitir la generación de datos de buena calidad con la mejor precisión y exactitud posibles, lo cual se logra implantando prácticas que aseguren la minimización de fuentes de error, tales como contaminación, efectos de matriz, sesgo y errores aleatorios humanos e instrumentales, fluctuaciones de la sensibilidad instrumental, y discrepancias en los estándares analíticos.
- **Auditoria analítica:** mecanismos a través del cual se avala y se hace seguimiento al desempeño del analista, el método y la documentación.
- **Blanco de reactivos o Blanco de Método (MB o BK):** Muestra de agua tipo reactivo que no contiene por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, contiene los mismos solventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico.
- **Blanco fortificado de laboratorio (LFB):** muestra de agua grado reactivo a la que se ha añadido una concentración conocida del analito de interés. Se utiliza para evaluar el desempeño de laboratorio, y la recuperación del analito en una matriz en blanco. Los LFB son los estándares de control de cada una de las técnicas analíticas. Esta solución la prepara el analista a partir de una solución patrón de mayor concentración o de un estándar puro. El estándar control se lee junto con el lote de muestras para verificar si la lectura instrumental de las muestras se puede considerar aceptable.
- **Carta de control:** instrumento que mediante varias mediciones de los controles de calidad realizados permite, construir un gráfico usado como herramienta estadística indispensable para observar, detectar, prevenir y controlar el comportamiento de los resultados de los controles de calidad de cada una de las técnicas analíticas en el tiempo, ya que permite ver la variabilidad, consistencia, control y mejora de una metodología analítica. Las gráficas de control utilizadas en el laboratorio serán las de exactitud (estándares), precisión (duplicados) y recuperación (Fortificados).
- **Condición de reproducibilidad de una medición:** condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medición y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares.
- **Condición de repetibilidad de una medición:** condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medición, los mismos operadores, el mismo sistema de medición, 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.
- **Control de calidad analítica:** conjunto de medidas utilizadas durante el análisis que permiten asegurar que la metodología analítica esté dentro del control específico del parámetro: blanco del método, duplicado, estándares de control, muestras fortificadas.

- **Duplicado de muestra:** es otra alícuota de la misma muestra, tomada cuando la muestra ha sido homogenizada convenientemente. Seleccione aleatoriamente muestras de rutina para ser analizadas dos veces. Independientemente prepare y analice muestras duplicadas. Incluya al menos un duplicado para cada tipo de matriz diariamente o con cada lote de 20 muestras o menos.
- **Duplicado de matriz fortificada por laboratorio (LFMD):** es una segunda porción de la muestra a la que se agrega una cantidad conocida de analito (s) de interés antes de la preparación de la muestra. Si se recolecta suficiente volumen de muestra, esta segunda porción de muestra se agrega y procesa de la misma manera que el LFM. Si no hay suficiente muestra para un duplicado LFM, entonces use una porción de una muestra alternativa (duplicado) para recopilar datos sobre la precisión.
- **Ensayo de aptitud:** herramienta de aseguramiento de calidad que permite al laboratorio comparar su desempeño con otros laboratorios en pruebas de Inter-calibración, detectar tendencias y, permitir tomar cualquier acción preventiva o correctiva que sea necesaria para asegurar su competencia técnica y mejora continua. En los requisitos de Calidad del método se nombra como QCS.
- **Error aleatorio o indeterminado:** este tipo de error puede ser positivo o negativo y no puede eliminarse debido a las limitaciones de las mediciones físicas.
- **Error sistemático o determinado:** este tipo de error es debido a factores del procedimiento o instrumentales que hacen que el valor de una medición sea sistemáticamente alto o bajo. En principio, este tipo de error puede identificarse y corregirse.
- **Estándar interno:** es un analito exclusivo incluido en cada estándar y agregado a cada muestra o muestra de extracto/digerido justo antes del análisis de la muestra. Los estándares internos deben imitar los analitos de interés y no interferir con el análisis.
- **Estándar Externo, de Referencia o Certificado:** Se utilizan en este laboratorio en la determinación de la exactitud de los métodos, en pruebas de inter-calibración, y en evaluación del desempeño de los analistas. En algunos casos, y ante la falta de patrones externos se pueden usar temporalmente patrones internos o preparados en este laboratorio por un analista experimentado.
- **Estándar de calibración:** es una solución preparada en el laboratorio con el fin de calibrar el equipo de medición para correr un método analítico.
- **Estándar de control:** es un estándar preparado en el laboratorio que se corre dentro del lote de muestras para verificar si la lectura instrumental de las muestras se puede considerar aceptable.
- **Fortificación:** cantidad conocida de analito que se le adiciona a una muestra o blanco para aumentar la concentración de analito, generalmente con el propósito de comparar el resultado de la prueba con la muestra no fortificada y estimar el porcentaje de recuperación o los efectos de la matriz en la prueba para evaluar la precisión.
- **Intervalo o rango de Lectura:** corresponde al intervalo de concentraciones de un analito para el cual se ha estandarizado el método en este laboratorio.
- **Instructivos de ensayo:** documento que describen los métodos analíticos que se utilizarán en el laboratorio con suficiente detalle como para que un analista competente que no esté familiarizado con un método pueda realizar una revisión confiable y obtener resultados aceptables.
- **Instructivos de manejo de equipos:** documento que describe el funcionamiento del equipo, la verificación de la calibración y otros aspectos fundamentales para el manejo adecuado del equipo en el uso de cada metodología analítica.

- **Límite de Detección del Método (LDM):** concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco.
- **Límite de Cuantificación (LCM):** Es la concentración de analito que produce una señal suficientemente más fuerte que el blanco, de modo que se puede detectar con un nivel específico de confiabilidad durante las operaciones de rutina.
- **Límites de advertencia o alerta superior e inferior (LSA-LIA):** es el valor a partir del cual se hace necesario un seguimiento preventivo por parte del analista sobre el método y su desempeño. Este valor corresponde a  $\pm 2s$  con respecto al valor real o de preparación del control. Este límite se puede correlacionar con la desviación estándar para propósitos estadísticos. Estadísticamente el 95 % de los datos caen en este rango.
- **Límites de control superior e inferior (LSC-LIC):** es el valor a partir del cual se hace necesario hacer seguimiento inmediato al método y tomar las acciones correctivas correspondientes. Este valor, corresponde a  $\pm 3s$  con respecto al valor real o de preparación del control correspondiente. Se exceptúan algunos métodos para los cuales se ha ampliado o se ha reducido este valor. Este límite se puede correlacionar con la desviación estándar para propósitos estadísticos. Estadísticamente el 99 % de los datos caen en este rango.
- **Lote:** en términos generales corresponde a un número de 20 muestras sin contabilizar los controles. En algunos métodos se define específicamente el tamaño del lote.
- **Muestra (M):** cada sistema físico que sea sometido a la metodología de análisis.
- **Muestra simple:** son aquellas muestras, recogidas en un tiempo y lugar específico reflejan las circunstancias particulares bajo las cuales se hizo la recolección.
- **Muestras compuestas:** Combinación de muestras simples o puntuales tomadas en el mismo sitio durante un tiempo determinado; las muestras compuestas proporcionan un muestreo más representativo de matrices heterogéneas en las que la concentración del analito de interés pueda variar en periodos cortos de tiempo o espacio. Se emplean para observar concentraciones promedio. Son usadas para calcular las respectivas cargas. El volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.
- **Muestra Matriz fortificada de laboratorio (LFM):** Es una muestra natural o real a la cual se le agrega una cantidad conocida de analito (s) de interés antes de la preparación de la muestra. Se utiliza para evaluar la recuperación del analito en una matriz de la muestra.
- **Precisión de medición:** proximidad del acuerdo entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. La precisión se estima mediante la desviación estándar.
- **Proceso controlado:** cuando un dato se encuentra dentro de las líneas de acción preventiva, se dice que el proceso está controlado y los resultados son aceptados. Si se obtienen datos entre la línea de acción preventiva y correctiva se debe hacer un análisis de causa para verificar todo el proceso analítico. Todos los datos por fuera de la línea de acción correctiva evidencian un error y por tanto se deben aplicar medidas correctivas.
- **Pruebas de Inter-calibración:** ensayos de competencia técnica realizadas por el laboratorio los cuales permiten ver el desempeño del laboratorio y del analista responsable de la metodología analítica. Se realizan mediante el procesamiento de muestras certificadas de origen externo, las cuales son analizadas

simultáneamente por otros laboratorios. Estas muestras son suministradas por el líder de grupo de análisis y el analista desconoce el valor de la concentración para los analitos de interés.

- **Rango:** la diferencia de los valores más grandes y más pequeños en un conjunto de datos.
- **Testigo:** es una solución de una concentración conocida de un analito de interés, la cual es enviada a campo para que permanezca durante el tiempo de muestreo en las mismas condiciones que las muestras obtenidas.
- **Trazabilidad metrológica:** propiedad de un resultado de medición por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medición. (VIM).
- **Verificación de calibración:** es la confrontación de la calibración, que se realiza periódicamente con un estándar trazable o con las instrucciones del fabricante del equipo para confirmar que el rendimiento del instrumento no ha cambiado significativamente desde la calibración inicial.

#### **4. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL**

Revisar el Manual E-SGI-ST-M001 Sistema de gestión de seguridad y salud en el trabajo y las hojas de seguridad de los reactivos.

Utilizar los implementos de seguridad: bata, pantalón, zapatos antideslizantes, gafas de seguridad y tapaboca.

#### **5. EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES**

Los definidos en el desarrollo de actividades de este instructivo.

#### **6. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS**

No aplica.

##### **6.1. Condiciones ambientales**

No aplica.

#### **7. CONTROL Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD**

Es el objeto del instructivo que se desarrolla en el siguiente numeral.

#### **8. DESARROLLO**

Las actividades de Aseguramiento y control de Calidad están lideradas por el Líder Técnico, por el Líder de Análisis Físico Químico y el Oficial de Calidad los cuales deben ser profesionales del área química, biología, microbiología o afines, con experiencia en análisis fisicoquímicos, microbiológicos, hidrobiológicos y en control de calidad analítica. Adicionalmente, los tres profesionales son responsables del entrenamiento, supervisión y evaluación del desempeño técnico del personal. Los encargados de la realización de análisis deben conocer el Sistema Gestión Integrado y las particularidades del implementado en el laboratorio, los controles de calidad analítica establecidos por los métodos de referencia, los lineamientos y directrices de este documento, con el fin de aplicarlos en cada uno de los ensayos que ejecutan.

##### **8.1. Lineamientos para el Control de Calidad Analítica**

El laboratorio genera resultados de calidad, confiables y oportunos, garantizando un proceso de medición preciso y exacto, implementando instructivos, formatos y documentos, tendientes a detectar, minimizar, controlar, trazar, garantizar y asegurar que todos los procesos de medición del laboratorio se ejecutan dentro de las especificaciones definidas por los métodos de referencia y lo establecido en la Norma NTC/ISO/IEC 17025.

El control de la Calidad permite verificar la conformidad de las especificaciones técnicas, se basa en la revisión de los ensayos y los controles de calidad establecidos, en procura de prevenir desviaciones y generar resultados confiables con la precisión y exactitud requeridas. Se identifican tendencias, se evalúan las causas y se toman las acciones correspondientes para evitarlas.

El laboratorio tiene implementado el control de calidad interno y externo.

### 8.1.1. Control de Calidad interno

El control de calidad interno (intra-laboratorio) es un elemento esencial de las actividades del laboratorio y se aplica en todos los pasos del proceso analítico, empezando por la información con el plan de monitoreo, la toma de muestras, recepción en el laboratorio, análisis físico, químico, biológico o microbiológico y finalmente, el reporte de resultados. Cada analista del laboratorio debe aplicar con la frecuencia indicada los controles de calidad establecidos por el laboratorio y el método.

Estos controles, tienen la función de comprobar la estabilidad del sistema analítico. La herramienta principal y esencial para este seguimiento es una gráfica de control (carta control).

<b>Tipo de muestras de Control</b>	<b>Característica Monitoreada</b>
Demostración inicial de Capacidad	Competencia del analista
Límite de cuantificación del método	Valor confirmado del método
Estándares analíticos	Exactitud de la calibración
Estándar de control*	Verificación de la calibración (curvas)
Material de referencia**	Exactitud del método
Duplicados (muestra y fortificado)	Precisión del método
Matriz enriquecida (Muestras fortificadas)	Recuperación del analito en la matriz real
Blanco fortificado (estándar de control)	Recuperación del método. Rendimiento del lote
Estándar interno	Controlar el tiempo de retención
Blanco de método	Contaminación
Cartas de control	Control de proceso
Réplica, testigo, adicionado	Control de muestreo

\* Los estándares de control se preparan independientemente de los estándares analíticos de calibración.

\*\* Materiales de referencia pueden ser material de referencia certificado o una muestra real en la que no hay niveles detectables del analito, a la cual se le ha agregado una cantidad conocida de analito (matriz adicionada).

Para el caso de lotes grandes de muestras, para técnicas analíticas como COT, Nitrógeno Total y fósforo Total, se sugiere correr todos los controles cada veinte (20) muestras.

Para el Laboratorio de Calidad Ambiental se han establecido los siguientes controles con el propósito de generar datos analíticos confiables:

- **Demostración Inicial de la Capacidad (DIC).**

Cada analista en el laboratorio debe realizar una demostración Inicial de la Capacidad, como mínimo antes de analizar cualquier muestra o luego de haber realizado modificaciones al método. Lo anterior para demostrar la competencia en la realización del método y la obtención de resultados aceptables para cada analito. EL DIC incluye el análisis de un blanco de reactivo y estándares de control LFB a una concentración entre 10 veces el LDM y el punto medio de la curva de calibración (o de otro nivel especificado en el método).

- Ejecutar la DIC luego de analizar todos los estándares de calibración requeridos.



- Asegurar que el blanco de reactivo no contenga ningún analito de interés a una concentración mayor que el nivel especificado en el método.
- Asegurar que la precisión (desviación estándar relativa) y la exactitud (porcentaje de recuperación) calculado para LFB están dentro de los criterios de aceptación que figuran en el método de elección o los generados por el laboratorio (si no hay criterios obligatorios establecidos). Los criterios de aceptación generados por el laboratorio para la Demostración Inicial de la Capacidad (en ausencia de criterios obligatorios establecidos) son desviación estándar relativa 10% y entre el 70 % al 130% de recuperación.
- Establecer los límites de exactitud y precisión generadas en el laboratorio sobre al menos 20 datos.
- Comprobar que el método es lo suficientemente sensible para satisfacer los objetivos de medición para la detección y cuantificación mediante la determinación del límite inferior del rango operativo.
- Demostrar que el analista tiene un nivel de desempeño adecuado. Esto se logra mediante prácticas supervisadas y finalmente con análisis satisfactorio de muestras de control de calidad.

El Líder Técnico, Líder fisicoquímico, junto con el Oficial de Calidad son responsables de asegurar que el analista tiene el nivel de desempeño adecuado (ver instructivo M-S-LC-1046 Supervisión al Personal Del Laboratorio). Ellos ejecutarán el programa de desempeño en el cual las pruebas de competencia se evalúan mediante el chequeo de análisis de muestras que son preparadas internamente bajo su dirección o muestras adquiridas de una fuente externa independiente. Cada área del laboratorio debe participar en la prueba. Si el ejercicio proporciona resultados que causan duda sobre el desempeño del método, El Líder Técnico, Líder fisicoquímico, junto con el Oficial de Calidad y los responsables de la metodología analítica investigarán la situación y decidirán las acciones correctivas a seguir. Los resultados de la auditoria de desempeño deben documentarse archivar. El Oficial de Calidad junto con el Coordinador se asegurará que las acciones correctivas se realicen para la fecha límite concertada.

- **Demostración continua de la capacidad**

La demostración continua de la capacidad se realiza con el estándar de control de laboratorio o blanco fortificado en laboratorio. Se utiliza para asegurar las técnicas se mantienen bajo control mientras se analizan las muestras y separa el rendimiento del laboratorio del rendimiento del método en la matriz de la muestra. La calibración inicial debe ser verificada con una solución estándar de calibración de segunda fuente. El estándar de control de laboratorio utilizado para la demostración continua de la capacidad generalmente puede ser de la misma fuente que el estándar de calibración inicial o de una fuente separada. Algunos métodos pueden requerir que las soluciones de calibración y adición se verifiquen con una segunda fuente (externa). Los criterios para la verificación deben cumplir con lo establecido por los métodos de referencia.

- **Determinación y aplicación del Límite de Cuantificación del método**

En el instructivo de confirmación o validación de métodos analíticos M-S-LC-1038, se establecen los criterios, la metodología y los ensayos requeridos para la confirmación o validación de los atributos de los métodos de análisis utilizados en el Laboratorio.

El LCM se debe verificar de acuerdo a lo establecido por el método de referencia o al menos una vez al año para cada analito, analista e instrumento. Incluir todos los pasos de preparación en la determinación del LCM.

En general el LCM se requiere para informar los resultados menores al valor confirmado, a menos que existan restricciones reglamentarias o de clientes que indiquen lo contrario.

- **Análisis de Blanco de Reactivo o Blanco de Método (MB-BK)**

Contiene agua tipo I y los reactivos (incluidos los conservantes). No contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés, pero debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método

de análisis, y ser sometido a las mismas condiciones y al mismo procedimiento que las muestras reales y los estándares. El blanco de reactivo se utiliza para determinar si los reactivos y los pasos analíticos de preparación contribuyen a la incertidumbre de la medición. Como mínimo se debe incluir un blanco de reactivo con cada conjunto de muestra (lote). Analizar un blanco después del estándar de calibración diaria y después de muestras altamente contaminadas si se sospecha arrastre. Evaluar los resultados del blanco de reactivo para determinar si hay contaminación. Si hay contaminación inaceptable presente en el blanco de reactivo, identificar y eliminar la fuente. Las muestras analizadas junto con un blanco contaminado deben ser reprocesadas. Las pautas generales para calificar los resultados de la muestra con respecto a la calidad del blanco de reactivo son las siguientes:

- ✓ Si el blanco del reactivo es menor que el LDM y los resultados de la muestra son mayores que el LCM, entonces no se requiere ninguna valoración.
- ✓ Si el blanco del reactivo es mayor que el LDM, pero menor que el LCM y los resultados de la muestra son mayores que el LCM, calificar los resultados para indicar que se detectó analito en el blanco de reactivo.
- ✓ Si el blanco del reactivo es mayor que el LCM reprocesar las muestras.

• **Análisis de controles, estándar de control de laboratorio / blanco fortificado en laboratorio**

Un blanco fortificado de laboratorio (LFB) o estándar de control de laboratorio es una muestra de agua (con conservantes asociados) a la que se ha agregado una concentración conocida del o (de los) analito (s) de interés. Un blanco fortificado se usa para evaluar el rendimiento del laboratorio y la recuperación del analito en una matriz en blanco. Su concentración debe ser acorde con las concentraciones analizadas en los lotes de muestra. Es preferible rotar las concentraciones de LFB para cubrir diferentes partes del rango de trabajo. El estándar de control se debe procesar a través de todos los pasos de preparación y análisis de muestras. La concentración agregada será mínimo 10 veces el Límite de detección (LDM), pero menor o igual al punto medio de la curva de calibración. El estándar de control cumple también el propósito de verificar falsos negativos y para la verificación de LDM. Los límites de control para LFB de bajo nivel pueden ser variables, dependiendo del método, pero normalmente se espera que sean del 50 al 150%.

Dependiendo de los requisitos específicos del método preparar la solución de adición de la misma fuente de referencia utilizada para la calibración o de una fuente independiente. Evaluar el LFB para el porcentaje de recuperación de los analitos agregados comparando los resultados con los límites especificados por el método, los gráficos de control u otros criterios aprobados. Si los resultados están fuera de control, tomar medidas correctivas, entre las cuales estaría preparar nuevamente el estándar y analizar por segunda vez las muestras asociadas, de ser necesario.

Con cada lote de muestras se deben correr dos controles cuya concentración está previamente establecida en el instructivo de ensayo, a menos que en el instructivo no se indique. Normalmente, hay una concentración baja (cercana al LCM) y una concentración alta. En los métodos electrométricos y de ICP se puede presentar cierta inestabilidad en la lectura, por tanto el analista a su juicio puede verificar el comportamiento leyendo nuevamente los controles. Con los resultados de los controles, el analista debe verificar si están dentro de los límites establecidos. Si no cumplen se debe informar inmediatamente al Líder Técnico y Líder Físicoquímico para discutir sobre las probables causas y las acciones inmediatas a seguir.

Utilizar los resultados del estándar de control para evaluar el rendimiento del lote, calcular los límites de recuperación y trazar los gráficos de control.

• **Matriz enriquecida por laboratorio**

Una matriz enriquecida o fortificada de laboratorio (LFM) es aquella muestra a la que se le agrega una cantidad conocida de analito (s) de interés antes de ejecutar el procedimiento de análisis. La matriz enriquecida o fortificada se utiliza para evaluar la recuperación del analito en una matriz real.



 Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD          ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 9 de 25

Agregar una concentración que sea al menos 10 veces el LCM menor o igual que el punto medio de la curva de calibración, o un nivel especificado por el método para la (s) muestra (s) seleccionada (s). Preferiblemente utilizar la misma concentración que para el blanco fortificado de laboratorio (LFB) para separar el efecto de la matriz del rendimiento del laboratorio. Preparar la matriz fortificada a partir de la misma fuente de referencia utilizada para el LFB. Realizar la adición de tal manera que las concentraciones de la muestra no se afecten negativamente a la recuperación (preferiblemente ajustar las concentraciones de matriz fortificada si la muestra conocida es más de cinco veces la concentración). Por ejemplo, si la muestra contiene el analito de interés, agregar aproximadamente tanto analito a la muestra de LFM como la concentración encontrada en la muestra conocida.

Si es factible y el método no especifica los requisitos de frecuencia, incluir al menos un adicionado con cada conjunto de muestras (lote). Para variables inmediatas que requieran LFM, se establece el análisis de mínimo (una) 1 LFM semanal, dependiendo del número de muestras recibidas en el laboratorio y del volumen del recipiente.

Evaluar los resultados obtenidos para exactitud o porcentaje de recuperación. Si los resultados están fuera de control, tomar las medidas correctivas para rectificar el efecto de matriz, para lo cual puede utilizar otro método como el llamado método de adición estándar, el cual consiste en preparar varios patrones de concentración creciente del analito de interés no con agua grado reactivo, sino con la muestra objeto de estudio. Se someten las alícuotas de muestras reales enriquecidas al proceso analítico, obteniéndose una señal para cada alícuota. Se representan las señales en función de la concentración del estándar añadido. Se obtiene una recta de calibrado. La señal sobre el eje de ordenadas es la que origina la muestra original.

Como la matriz fortificada puede interferir con el rendimiento del método, la aceptación del lote de muestra se basa en los resultados de los análisis del estándar de control o blanco de fortificado de laboratorio, más que en el resultado de los fortificados. Evaluar los resultados con la ayuda de las cartas control.

- **Duplicado de la muestra / duplicado matriz fortificada por laboratorio LFMD**

Las muestras duplicadas se analizan aleatoriamente para evaluar la precisión de forma continua. Un duplicado es una segunda porción que se analiza simultáneamente con la muestra o con el fortificado. Se sugiere realizar el duplicado del fortificado de la muestra que tenga más volumen y no se recomienda realizar duplicado de esta misma muestra.

Para cada lote de 20 muestras o menos, de acuerdo a lo que indique el instructivo de ensayo, el analista seleccionará en forma aleatoria una muestra para correrla por duplicado. Ni el testigo ni el adicionado se deben tomar como duplicado a menos que lo autorice el Líder Técnico o el Líder Físicoquímico, en casos especiales.

Evaluar los resultados duplicados para precisión. Si la diferencia entre duplicados es mayor al establecido por cada técnica, el analista debe repetir inmediatamente el análisis de esa muestra por duplicado y dejar la anotación correspondiente en la hoja de captura de datos. Si persiste la diferencia, debe informarle inmediatamente al Líder Técnico y Líder Físicoquímico. Igual aplica para la muestra fortificada.

La aceptación del lote de muestra se basa en los resultados de los análisis del estándar de control o blanco de fortificado de laboratorio, más que en el resultado de los duplicados.

- **Estándar interno**

Los estándares internos se deben utilizar de acuerdo a lo que estipule el manual del equipo o las diferentes técnicas analíticas como por ejemplo: en análisis orgánicos por cromatografía de gases / espectrometría de masas (GC / MS), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía líquida / espectrometría de masas (LC / MS), algunos análisis GC, algunos análisis de cromatografía iónica (IC) y algunos análisis de metales por espectrometría de masas / plasma acoplado inductivamente (ICP / MS).

Un estándar interno es un analito exclusivo incluido en cada estándar y agregado a cada muestra o muestra de extracto / digerido justo antes del análisis de la muestra. Los estándares internos deben imitar los analitos de interés y no interferir con el análisis. Elegir un estándar interno cuyo tiempo de retención o espectro de masa esté separado de los analitos de interés y que eluya en un área representativa del cromatograma. Los estándares internos se usan para controlar el tiempo de retención, calcular la respuesta relativa o cuantificar los analitos de interés en cada muestra o extracto / digerido de muestra. Al cuantificar por el método estándar interno, medir todas las respuestas del analito en relación con este estándar interno, a menos que se sospeche de una interferencia. Si los resultados del estándar interno están fuera de control tomar medidas correctivas, incluso volver a analizar si es necesario. Consultar el método de elección para estándares internos específicos y su aceptación criterios.

- **Muestra de control de calidad (QCS)**

El laboratorio participa en muestras inter-laboratorio, las cuales son muestras ciegas (concentración desconocida) generadas externamente al menos una vez al año. Estas muestras son procesadas por cada analista encargado de la metodología analítica, los resultados se comparan con los resultados de aceptación del laboratorio. Si los resultados de las pruebas no superan los criterios de aceptación, se levanta la necesidad de evaluar como trabajo No conforme y se toman medidas correctivas, se analiza un nuevo QCS y se repita este proceso hasta que los resultados cumplan con los criterios de aceptación.

Al menos una vez al año se participa en comparaciones inter-laboratorios.

- **Estandarización de Soluciones Titulantes**

Cuando se trabaje métodos volumétricos, el analista debe valorar o estandarizar la solución titulante el mismo día y en forma previa a la lectura de muestras. Si el mismo día se va a procesar posteriormente otro lote de muestras, ya no es necesario volver a valorar el titulante siempre y cuando esta solución sea manejada siguiendo las condiciones descritas en el instructivo de ensayo.

- **Análisis de Testigos y Adicionados provenientes de campo.**

Se realiza control de la posible afectación de las muestras por parte de las condiciones ambientales de muestreo (incluyendo manipulación por el recolector) y de la matriz analizada, mediante el envío a campo de testigo y adicionado para las variables Nitritos, Nitratos, Amonio, Sulfatos, DQO y Fosfatos.

Estos controles de campo se procesan dentro de un lote de muestras aplicando el método de análisis correspondiente y el resultado se expresa sin redondeo de cifras. Para el caso de los testigos, el contenido del frasco (20 mL aproximadamente) se lleva cuantitativamente a un balón aforado de 500 mL con agua grado reactivo, calidad especificada por el método y se completa a volumen.

Para los adicionados, el analista debe medir el volumen que llegó en la botella marcada como adicionado. Si la muestra se filtra, medir el volumen antes de la filtración. Registrar en la botella y en la hoja de captura de datos el volumen medido, así como la letra Mayúscula que identifica cada frasco.

Para los testigos y adicionados, se digita código de la muestra, la fecha de análisis, y los resultados analíticos que se solicitan en cada caso; es aceptable una recuperación entre 70 y 130%. Si no cumple, se marca el resultado en la hoja de captura de datos y se advierte que ese dato no pasa el control de calidad.

En el laboratorio, se analizan contra muestras de testigos y adicionados para verificar periódicamente la concentración real de los mismos antes de ser enviados a campo. Los análisis se hacen cuando se preparan y se envasan las soluciones. Se lleva registro magnético de los resultados obtenidos para cada grupo de testigos y adicionados y de las contra muestras.

- **Análisis de soluciones acuosas para el control de calidad de campo (Réplica).**

 <b>IDEAM</b> Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 11 de 25

Será realizado dentro de un lote de muestras de rutina por el analista encargado del método y por solicitud del Líder Técnico o Líder de Análisis. Los resultados se deben registrar en la hoja de captura de datos con el nombre **Réplica** seguido de la letra mayúscula que identifica cada Testigo y Adicionado. El Líder Técnico es el responsable de actualizar este archivo en el Backup del servidor y tenerlo bajo custodia.

En el caso de las Réplicas se digita la fecha de preparación, la fecha de análisis y el resultado obtenido en el análisis en la hoja de Excel tiene la fórmula para el cálculo del porcentaje de error. El error no debe ser mayor del 10% (excepto DQO con %Error de acuerdo a la carta de control); en tal caso es necesario revisar fecha y el procedimiento de preparación, repetir el análisis, y por último volver a preparar la solución.

- **Manejo de Patrones y Soluciones de Trabajo**

Las soluciones patrón (concentradas) se preparan con la frecuencia que su estabilidad lo requiera o cada vez que se agoten, y se almacenan refrigeradas a  $\leq 5^{\circ}\text{C}$ . Toda solución patrón nueva debe ser verificada contra la solución patrón precedente para garantizar la continuidad. Las soluciones estándar intermedias y de trabajo se preparan como se especifica en los instructivos de ensayo de cada técnica, de tal manera que cubran los diferentes intervalos analíticos. El tiempo de vida útil de las soluciones intermedias depende principalmente de la estabilidad del analito, de la matriz en que se preparan y de las condiciones de preservación; las soluciones de trabajo se deben preparar diariamente. Tanto los patrones como las soluciones intermedias tienen en el rótulo la fecha de vencimiento la cual debe ser tenida en cuenta por cada analista y por ningún motivo deberá utilizar soluciones vencidas. En el momento de preparación de las soluciones patrón e intermedias, así como de los reactivos preparados para cada método analítico, la misma persona que los prepara debe hacer el registro en el formato M-S-LC-F064 Preparación de Soluciones. Igualmente colocará el rótulo respectivo en el frasco de almacenamiento.

- **Curvas de calibración**

Para las metodologías analíticas que utilizan curvas de calibración se tiene en cuenta lo siguiente:

Calibración del instrumento: permitir estabilización del equipo y realizar la comprobación del instrumento de acuerdo con el método y el instructivo de manejo del equipo.

Las curvas de calibración pueden ser lineales a través del origen, lineales no a través del origen, o no lineales a través o no a través del origen. Algunas funciones no lineales se pueden linealizar mediante transformaciones matemáticas (por ejemplo, a escala logarítmica). Se recomiendan como criterios de aceptación:

- ✓ Para regresión lineal utilizar el coeficiente de correlación mínimo especificado en el método. Es recomendable un valor mínimo de 0,995.
- ✓ Comparar cada punto de calibración con la curva recalculando su concentración y obteniendo una diferencia porcentual  $\leq 10\%$  (sólo si el método lo exige). Si alguna concentración recalculada no está dentro de los criterios de aceptación del método, identificar la fuente de valores atípicos y corregir antes de la cuantificación de la muestra.

Verificación de calibración: utilizar un estándar a concentración cercana o en el punto medio del rango de calibración para confirmar el rendimiento del instrumento y demostrar de esta manera que el rendimiento del equipo no ha cambiado desde la calibración inicial. Esta verificación se realiza al iniciar la marcha analítica y después de cada 20 muestras (lote) o según indique el instructivo de ensayo.

Evaluar el análisis de calibración-verificación en función del coeficiente de variación de los valores obtenidos en la calibración inicial o de puntos específicos en la curva de calibración. Si la verificación de calibración está fuera de control, tomar medidas correctivas, incluyendo re-análisis de cualquier muestra afectada. Consulte el método de elección para conocer la frecuencia y los criterios de aceptación para la verificación de calibración.

 <b>IDEAM</b> Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 12 de 25

Los métodos de análisis, especifican el tipo de calibración; número adecuado de niveles de estándares analíticos para generar la curva de calibración (el mínimo número se define en cada método). La concentración mínima de calibración corresponde al límite de cuantificación del método.

Para efectos de control general, se tiene en medio magnético un archivo de tales curvas donde se debe actualizar la curva para cada analito y de esta manera se cuenta con el histórico de las mismas. El Líder de Grupo de Análisis Físico Químico es el responsable de llevar estos registros en el archivo diseñado para tal fin.

En cada hoja se debe llenar la información de cada columna (Fecha de la curva, pendiente, correlación, analista, lectura instrumental máxima permitida)

- **Cartas de control de calidad**

Los gráficos de control presentan un registro de los resultados de control de calidad a lo largo del tiempo para demostrar el control en una metodología analítica y detectar cambios aparentes que puedan afectarlo.

Las gráficas son herramientas esenciales para las metodologías analíticas que utilizan medidas de control de calidad como exactitud y precisión. Los tipos de gráficos de control utilizados en el laboratorio son: gráficos de exactitud (de valor medio) para muestras de control de calidad y gráficos de precisión (rango) para análisis de duplicados.

El analista debe llevar el registro del gráfico de control y simultáneamente debe realizar análisis del comportamiento de los datos. El analista resulta ser la primera línea de defensa sobre el control en el proceso de análisis de la variable y decide en qué momento puede estar en duda o puede presentarse valores anómalos, o tendencias. Al detectar una de estas situaciones, el analista debe dar aviso por los medios de comunicación oficiales para el GLCA para tomar las acciones de alerta o de control, y para asegurar que la información sea efectiva.

La persona encargada de la elaboración, manejo, revisión y modificación de las cartas de control, debe ser un Profesional del Área Química, Biología, Microbiología y afines con experiencia en el manejo de cada uno de los Métodos Analíticos que se siguen en el laboratorio.

Las cartas de control se establecen, para los blancos fortificados de laboratorio (LFM) rango bajo y alto, según sea apropiado.

Límite superior e inferior de control, (LSC y LIC): es el valor a partir del cual se hace necesario hacer seguimiento inmediato al método y tomar las acciones correctivas previstas. Este valor, de acuerdo con los lineamientos y política de calidad vigentes es de  $\pm 10\%$  con respecto al valor real o de preparación del control correspondiente. Se exceptúan algunos métodos para los cuales se ha ampliado o se ha reducido este valor. Este límite se puede correlacionar con la desviación estándar para propósitos estadísticos.

Límite superior e inferior de alerta, (LSA y LIA): es el valor a partir del cual se hace necesario un seguimiento preventivo por parte del analista sobre el método y su desempeño. Este valor corresponde a  $\pm 7\%$  con respecto al valor real o de preparación del control. Este límite se puede correlacionar con la desviación estándar para propósitos estadísticos.

El laboratorio debe tomar las medidas correctivas rápidamente para determinar y eliminar el origen del error. Debe mantener registros de todos los eventos fuera de control de las causas determinadas y las medidas correctivas tomadas.

El analista No debe reportar datos hasta que la causa del problema sea identificada, corregida o calificada. La calificación de los datos no elimina la necesidad de tomar acciones correctivas pero permite a los analistas informar datos de calidad conocida cuando es imposible o poco práctico volver a analizar la (s) muestra (s).

 <b>IDEAM</b> Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 13 de 25

A continuación, se describen las acciones correctivas recomendadas para los datos de control de calidad no aceptados:

- Revisar los cálculos o errores de transcripción. Corregir los resultados si se produjo algún error.
- Determinar si la muestra se preparó y analizó de acuerdo con el método aprobado y el instructivo de ensayo vigente, de lo contrario preparar y analizar nuevamente.
- Comprobar los estándares de calibración con un estándar diferente o material de referencia. Si fallan los estándares de calibración volver a preparar los estándares de calibración o verificar el instrumento y volver a analizar las muestras afectadas.
- Si uno o más de los controles de calidad no cumple con los requerimientos, remitirse al numeral 8.1.1. de este documento.

En el anexo A del presente instructivo se desarrolla al detalle las actividades relacionadas con el seguimiento al desempeño de los métodos analíticos mediante el empleo de cartas de control: su diseño, elaboración, manejo, control, registro, estadísticas y acciones a tomar. Aplica a todos los métodos analíticos en el laboratorio, a la verificación electrométrica de los equipos de campo y a la verificación metrológica intermedia.

#### **8.1.2. Control de calidad externo: participar en comparaciones entre laboratorios. Pruebas de inter-calibración.**

El control de calidad externo (pruebas inter-laboratorio o inter-calibración) se define como: "La determinación del desempeño de cada laboratorio mediante la comparación con otros laboratorios". Con el control externo de la calidad se mide el error total de cada mensurando ya que la muestra de control, que es ciega para el participante, se analiza una única vez. A largo plazo cuando se dispone de todos los resultados del programa se puede medir el error sistemático o sesgo.

El laboratorio comparará el resultado que obtuvo con esa referencia. Para ello, el laboratorio calcula un índice de precisión llamado Z -score. Esto permite comparar los resultados obtenidos en estos ensayos inter-laboratorios. Este índice debe ser monitoreado a través del tiempo para detectar posibles desviaciones o problemas. Este tipo de control de calidad permite principalmente demostrar que el laboratorio proporciona resultados comparables a otros laboratorios. Esta es una manera de verificar la exactitud de los resultados proporcionados por el laboratorio.

### **8.2. Resultados. Registro de datos**

El laboratorio realiza el seguimiento de la validez de los resultados de los ensayos analíticos. A continuación, se describe la manera de reportar los resultados.

#### **8.2.1. Lineamientos generales de los registros técnicos**

Se debe diligenciar toda la información solicitada en cada formato. Los espacios vacíos deben ser cerrados antes de entregar el registro. Tener en cuenta de firmar las rectificaciones y en lo posible indicar la causa por la cual se anula el registro. Utilizar lapicero de tinta negra, no usar lápiz ni marcador de punta fina. Si por algún motivo es necesario sustituir el registro, debe ser autorizado por el Líder Técnico o por el Líder Físicoquímico, y el analista debe entregar en la mano los dos registros para volver a firmar el consecutivo y destruir el registro que no es válido.

El analista es responsable del registro de datos primarios hasta cuando lo entrega para el almacenamiento en la carpeta, pero si requiere los registros individuales, debe utilizarlos siempre dentro de las carpetas, evitando sacarlos del archivo. El manejo de las carpetas de datos primarios debería hacerse con la autorización del Líder Físicoquímico o el Líder Técnico.

	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 14 de 25

### 8.2.2. Unidades y cifras significativas

Emplear el Sistema Internacional de Unidades (SI). Las unidades de concentración para resultados químicos y físicos generalmente se expresan en unidades de miligramos por litro (mg/L); valores menores se expresan como microgramos por litro ( $\mu\text{g/L}$ ) o como lo estipule cada método en particular.

Registrar e informar todos los resultados analíticos al número apropiado de cifras significativas y cifras decimales.

#### Acuerdo de decimales.

Las cifras decimales se separan con “coma” y no se utiliza el “punto” para separar las cifras de mil.

### 8.2.3. Redondeo

El analista no debe hacer redondeo de cifras en cálculos intermedios ni en lecturas instrumentales, solamente en el dato final a reportar.

Para redondear se eliminan los decimales que no son significativos. Si se elimina un dígito de valor 6, 7, 8 o 9, se aumenta el dígito precedente en una unidad. Si se elimina un dígito de valor 1, 2, 3, o 4, no se altera el dígito precedente. Si se elimina el dígito 5, seguido de cero (0) se redondea el dígito precedente al número par más próximo, por ejemplo 7,65 se redondea a 7,6 y 7,75 a 7,8; ahora, si el dígito 5 a eliminar está seguido de otros diferentes a 0 se aumenta el dígito precedente en una unidad, por ejemplo 7,651 se redondea a 7,7 y 7,751 a 7,8.

Como regla práctica cuando se multipliquen o dividan varios números, se debe redondear el resultado con el mismo número de cifras decimales que el factor con menos cifras decimales; cuando se suman o restan números, el límite en la cantidad de decimales a reportar lo establece el número que posee la menor cantidad de cifras decimales, y no necesariamente el de menos cifras significativas.

### 8.2.4. Ceros Ambiguos

El dígito cero (0) puede registrar un valor medido cero o servir simplemente como elemento de espaciado para situar la coma decimal; los ceros situados a la izquierda de otros dígitos nunca son significativos (por ejemplo, en 0,0017); los ceros situados entre dígitos siempre son significativos (por ejemplo, en 10,05 o 307); los ceros situados a la derecha de otros dígitos pueden ser significativos o no serlo (por ejemplo, 20,0 o 170). Por ejemplo, si se lee en una bureta 12,40 mL, debe registrarse como tal y no como 12,4 mL; el primer número indica que el analista se ha tomado el trabajo de valorar la segunda cifra decimal, en cambio 12,4 mL indicaría una lectura descuidada de la bureta.

Sólo se registran datos en notación científica, exceptuando el reporte de métodos microbiológicos

Al informar la concentración de un analito, incluir no solo el nombre sino su equivalente, si las unidades de concentración están en términos del equivalente. Un informe que solo da el nombre del analito incluye solo esa entidad química.

### 8.2.5. Trazabilidad Metrológica

Para asegurar la trazabilidad de las mediciones en el LCA, se realizan a través de las actividades y registros descritos a continuación.

- ✓ Uso de materiales de referencia adecuados y certificados para indicar la caracterización del material.
- ✓ Calibración de los instrumentos y equipos utilizados en los métodos de ensayos realizados por el laboratorio, que contribuyan significativamente a la incertidumbre. (Certificado de Calibración)



- ✓ Registros de evidencias cuantitativas que demuestren que la contribución asociada a la calibración del instrumento no es significativa para los resultados de las mediciones y la incertidumbre de medición del ensayo. (informe de Validación y estimación de incertidumbre del método utilizado).
- ✓ Participación en un programa adecuado de comparaciones inter-laboratorio.
- ✓ La documentación sobre los reactivos, los procedimientos o el sistema analítico cuando la trazabilidad la proporciona el proveedor o el fabricante.

Todos los registros asociados al cumplimiento de la trazabilidad metrológica se encuentran debidamente almacenados. Cada analista es responsable de realizar su trabajo siguiendo los instructivos de ensayo, diligenciando debidamente los formatos para asegurar que los resultados analíticos puedan ser fácilmente trazables y confiables.

### **8.3. Verificación y auditoría de datos analíticos**

El control de calidad analítica durante las etapas de verificación y auditoría analítica de los datos obtenidos para las muestras analizadas en el laboratorio, y que aplica para los formatos de captura se establecen y presentan a continuación.

#### **8.3.1 Personal responsable de ejecutar la verificación y auditoría de datos analíticos**

Las personas encargadas de hacer la verificación y auditoría de captura de datos de laboratorio, deben ser profesionales del Área Química, Biología, Microbiología y afines con experiencia en el manejo de cada uno de los métodos analíticos que se siguen en el laboratorio. Deben tener, además, conocimiento exacto del método que se esté siguiendo en ese momento, sus puntos críticos, el cálculo de resultados, y cualquier modificación que se haya realizado en el método.

La revisión de los formatos de captura y la verificación de los datos está a cargo del Líder Físico Químico y la auditoría está a cargo del Líder Técnico.

Cuando el Líder Técnico o el Líder Físicoquímico sean quienes hacen el análisis o están ausentes, la revisión de cálculos la auditoría la realiza otro funcionario que conozca la técnica.

#### **8.3.2 Revisión y verificación de datos analíticos**

El analista responsable de analizar unas muestras obtiene copia del formato que requiere para el registro de datos.

Una vez efectuados los análisis el analista entrega el formato al Oficial de calidad, quien se encarga de verificar la cadena de custodia del registro M-S-LC-F015 Cadena de Control y Vigilancia de Formatos y Registros, y deja a disposición del Líder Físicoquímico para dar inicio al proceso de revisión y verificación.

En cada hoja de captura de datos debe aparecer la información básica que permita identificar claramente cómo se hizo el análisis. En general, los datos básicos son los siguientes, pero para algunos formatos puede variar ligeramente.

- Número de la hoja (consecutivo) con la firma autorizada.
- Nombre del Método Analítico utilizado. El nombre debe ser el que figura en el instructivo de ensayo de la técnica analítica correspondiente. Si el nombre es muy largo se puede escribir el nombre del analito acompañado del código del Instructivo. (Ejemplo: DBO5, M-S-LC-I025).
- Equipo utilizado. Se debe precisar de tal forma que no deje dudas sobre cuál aparato se utilizó, en el caso de que haya más de una unidad en el laboratorio.
- Resolución Instrumental (cuando aplique).

 <b>IDEAM</b> Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 16 de 25

- Forma de lectura unidades en que reporta el equipo.
- Firma del analista que efectuó los análisis.
- Fecha en que se efectuó el análisis.
- Matriz ambiental (solamente en caso que no esté mencionado en el nombre del método).
- Límite de detección o cuantificación del método.
- Intervalo de aplicación del método, cuando aplique.
- Información sobre la calibración y desempeño del método (estándares, blancos, controles).
- Condiciones Instrumentales (cuando aplique).

### 8.3. Control de calidad y aplicación general datos analíticos

Verificar que el analista utilizó la curva de calibración vigente para el método utilizado. Para esto se consulta el archivo digital diseñado para tal fin.

Verificar que con el lote de muestras analizadas se corrieron los controles de calidad interno establecidos en la técnica analítica y dentro de este documento, y que dichos controles están dentro de los límites aceptables en las cartas de control. Verificar que el analista registró estos datos en la carta de control correspondiente.

#### Observaciones a la hoja de captura

Escribir en el formato toda observación procedente y que se considere necesaria para el cumplimiento de los requerimientos de calidad. Firmar la hoja y registrar la fecha de verificación y revisión. Informar personalmente al analista sobre cada una de las observaciones.

En caso de muestras a repetir, utilizar el documento M-S-LC-F033 Formato Control Repetición de Muestras y solicitar que el analista firme dicho formato para dejar constancia de enterado.

#### Auditoría de datos analíticos

El proceso de auditoría consiste en una segunda revisión de los formatos analíticos por parte del Líder Técnico. Con estas dos revisiones se puede asegurar que se han cumplido con los requisitos del sistema de calidad del laboratorio y los datos pueden ser digitados.

De acuerdo a las observaciones registradas y a su criterio técnico, los responsables de la segunda revisión pueden revisar más a fondo cualquier paso del proceso, como por ejemplo el diligenciamiento de las cadenas de custodia, diligenciamiento de las cartas de control, formatos de análisis anteriores, etc.

- En caso de dudas con respecto a las observaciones del Líder de Análisis Físico Químico, el Líder Técnico debería dirigirse al analista para resolverlas.
- El Líder Técnico registra sus observaciones en el formato y su firma con la fecha, lo cual indica que el formato pasa al proceso de digitación de los datos.

El laboratorio evita la digitación de trabajo No Conforme en la base de datos, mediante la verificación de datos analíticos por parte del Líder Técnico y el Líder de Físicoquímica, los cuales autorizan con su firma la digitación de cada dato analítico producido.

Los cálculos en los registros originales y la transferencia de datos a la base de datos del laboratorio en el módulo correspondiente están sujetos a chequeos de personal autorizado.

El Líder Técnica realiza adicionalmente la evaluación de la correlación de los resultados para las diferentes formas de un analito. Si los datos no satisfacen los criterios predefinidos, se toman las acciones planificadas para corregir el problema, antes de pasar los datos a digitación.

Los anteriores lineamientos garantizan la protección, integridad, confidencialidad, transmisión y procesamiento de los datos analíticos.

#### **8.4. Elaboración de informes**

Los resultados de ensayos son digitados en la base de datos. En el caso de clientes internos, el informe proviene de las consultas que se realizan a dicha base. Para clientes externos, a partir de esta consulta se elabora un informe.

El informe de resultados que el laboratorio elabora para el cliente, es claro y objetivo e incluye recomendaciones profesionales cuando corresponda. El Informe de resultados para el cliente externo incluye la siguiente información M-S-LC-F078 Formato Informe de Resultados:

- Reporte de análisis Número.
- Fecha de emisión del reporte.
- Nombre y dirección del cliente.
- Persona que solicitó el servicio.
- Fecha, hora y lugar del muestreo.
- Fecha de recibo en el laboratorio.
- Matriz.
- Sitio de Muestreo.
- Municipio y Departamento.
- Coordenadas geográficas.
- Código de la muestra.
- Tipo de Muestreo.
- Nombre del parámetro.
- Identificación del método.
- Límite de detección.
- Unidades.
- Resultados analíticos.
- Notas aclaratorias cuando aplican.
- Nombre, cargo y firma de quien elabora el reporte.
- Nombre, cargo y firma de quien revisa el reporte.
- Nombre, cargo y firma de quien autoriza el reporte.

Los informes se elaboran de acuerdo a lo establecido en el presente documento, evitando la emisión de producto no conforme mediante los controles ya mencionados; la elaboración, revisión y autorización del mismo son realizadas por personas diferentes, verificando la concordancia con los antecedentes archivados en el respectivo folder, donde también se adjunta copia del informe final emitido.

Las interpretaciones incluidas en el informe serán emitidas por el personal de laboratorio autorizado para tal fin.

#### **9. DIAGRAMA**

No aplica.

	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 18 de 25

## 10. DOCUMENTOS DE REFERENCIA Y BIBLIOGRAFÍA

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 23ed, New York, 2016. Capítulos consultados: 1020 Garantía de calidad, \* 1050 Expresión de resultados.

## 11. HISTORIAL DE CAMBIOS

Versión	Fecha	Descripción
01	09/12/2018	Creación del documento con base a la nueva estructura del SGI.
02	26/09/2019	Ajuste del documento con los numerales de la plantilla, eliminando anexos. Eliminar información repetida. Redefinición del alcance de instructivo en los términos de aseguramiento de calidad. Agua grado reactivo, ajuste de los parámetros de control al equipo en uso. Revisión de definiciones. La Contra-muestra se cambia a Réplica. Aclaración de cifras significativas y cifras decimales. Aclaración de proceso de verificación de datos, auditoría de datos y sus responsables. Cartas de control de calidad. Hace énfasis en la responsabilidad del analista para la detección de tendencias o situaciones a tener en cuenta. Modificado por Diana Fandiño
03	21/10/2020	Nueva versión producto de la actualización de la documentación del Sistema Integrado de Gestión.

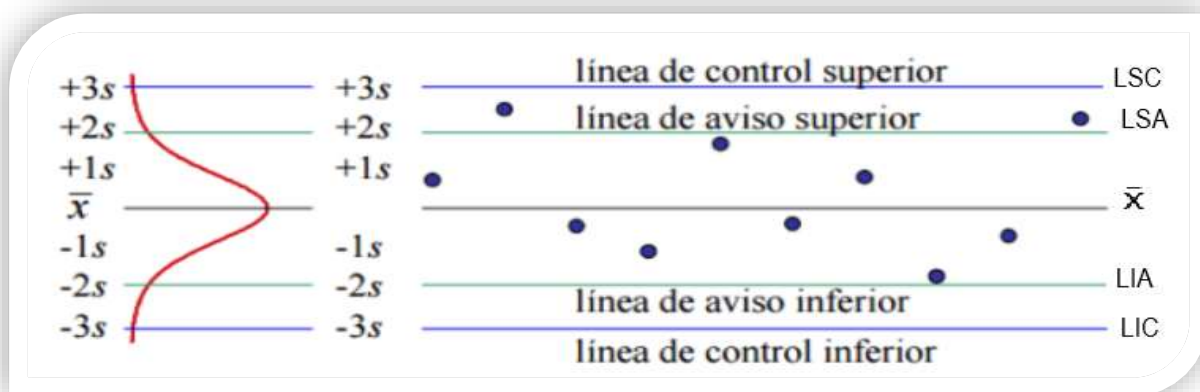
<b>ELABORÓ:</b>  <b>Adriana Dueñas Moreno/Luz Adriana Ruíz</b> Contratistas Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	<b>REVISÓ:</b>  <b>Carlos Martín Velásquez Martínez</b> Contratista Líder Técnico Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	<b>APROBÓ:</b>  <b>Nelson Omar Vargas Martínez</b> Subdirector de Hidrología
---	---	---

### ANEXO A

#### Elaboración de cartas de Control.

**Gráfico de Exactitud (Medios):** este grafico se utiliza en el laboratorio para los blancos fortificados de laboratorio (LFM) o estándares de control de laboratorio que hace referencia a los patrones bajo y alto del rango de trabajo de cada metodología analítica. De igual forma se utilizan para la matriz fortificada o muestra adicionada o enriquecida (LFM). Se construye a partir del promedio y desviación estándar de un número específico de 20 mediciones.

El gráfico de exactitud incluye niveles o límites de advertencia superior e inferior (LSA -LIA) y niveles o límites de control superior e inferior (LSC- LIC). Estos límites calculados no deben exceder los requeridos en el método. La desviación estándar promedio se calcula de una serie de ejecuciones de pruebas analíticas realizadas antes de establecer un gráfico de control. El número de mediciones (20) utilizadas para determinar la desviación estándar estimada se especifica en relación con los límites de confianza estadística de 95% para niveles o límites de advertencia y 99% para niveles o límites de control.



$$LSC = X_{media} + 3 * s \qquad LIC = X_{media} - 3 * s$$

$$LSA = X_{media} + 2 * s \qquad LIA = X_{media} - 2 * s$$

Se realiza el grafico de exactitud utilizando los valores calculados para la media y la desviación estándar o, en su defecto, el porcentaje de recuperación. (La recuperación porcentual es necesaria si la concentración varía). Construir un gráfico para cada método analítico. El control de calidad específico de la matriz puede requerir gráficos de control separados por matriz. Ingresar los resultados en el gráfico cada vez que se analiza el control de calidad. Es aconsejable volver a calcular la estimación inicial de la desviación estándar (s) cuando el número de ensayos llegue a 50 resultados.

**Gráfico de Precisión (Rango):** este grafico se utiliza en el laboratorio para el duplicado de la muestra, y duplicado de la matriz fortificada (LFMD). El gráfico de precisión se construye a partir del promedio y la desviación estándar de un número de 20 mediciones a las cuales se les determina la diferencia porcentual relativa % RPD para el analito de interés.

Si se conoce la desviación estándar del método, utilizar los factores de la Tabla 1020: I para construir la línea central y LC (Límite de control y LA (Límite de Advertencia) como en la Figura 1020: 2. El acuerdo perfecto entre repeticiones o duplicados da como resultado una diferencia de cero cuando los valores se restan, por lo que la línea de base en el gráfico es cero. Por lo tanto, para gráficos de precisión, solo son significativos los

límites de alerta y de control superiores. La desviación estándar se convierte en el rango por lo que los analistas necesitan solo reste los dos resultados para trazar el valor en la tabla de precisión. El rango promedio se calcula como:

$$\bar{R} = d_2 * s$$

El nivel o límite de control superior (LCS)

$$LCS = \bar{R} \pm 3 * s_R = D_4 * \bar{R}$$

El nivel de advertencia o alarma superior (LAS) y

$$LAS = \bar{R} \pm s_R = \bar{R} \pm \frac{2}{3} (D_4 * \bar{R} - \bar{R})$$

Donde

$\bar{R}$  = Rango promedio.

$d_2$  = factor para convertir la desviación (s) al rango promedio 1.128 para duplicados.

$s_R$  = desviación estándar del rango

$D_4$  = factor para convertir el rango medio a LCS 3.267 para duplicado.

NOTA: Cuando los valores bajos del límite de control LC y del límite de alerta LA son negativos, registrar el valor como cero porque el valor del rango, R, es positivo por definición.

Un gráfico de precisión es bastante simple cuando se utilizan análisis duplicados de un estándar (Figura 1020: 2). Para análisis duplicados de muestras, la gráfica parecerá diferente debido a las variaciones en la concentración de la muestra. Si una desviación estándar relativa es constante en la concentración se supone un rango de interés, luego R, 4 R, etc., pueden calcularse como se indicó anteriormente para varias concentraciones, una curva suave dibujada a través de los puntos obtenidos, y un rango aceptable para duplicados determinados (Figura 1020: 3). Una mesa separada, como sugerida debajo de la figura, será necesaria para rastrear la precisión en el tiempo.

### Elaboración de las Cartas Control

Trimestralmente o cuando los resultados de las mediciones de un parámetro bajo estudio así lo requieran, determinar el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada conjunto de resultados de los procedimientos analíticos. Cuando el número de ensayos llegue a 20, se construye la siguiente carta de control con los datos obtenidos de la anterior carta.

### Manejo de las cartas de control

Una vez elaboradas las cartas de control estas permanecen en medio magnéticas. El Líder de Grupo de Análisis Físico Químico o El Líder Técnico es el encargado de elaborar y actualizar las cartas de control.

Las cartas de control deben mantenerse actualizadas y se debe diligenciar en digital para su correspondiente análisis y evaluación por parte del Líder de Grupo de Análisis Físico Químico, de esta manera se asegura que el control de calidad de los gráficos de control (cartas de control) se revisen y se modifiquen de acuerdo a la tendencia del analito con el tiempo.

### Registros en Cartas de Control

Los datos de control para cada metodología analítica se llevan en una carta de control separada por método. El valor de la concentración para cada control será definido en el instructivo vigente del método analítico.



Para el registro de cartas de control tan pronto como el analista termine el proceso de análisis, de cálculo de datos y de diligenciamiento total del registro de datos del analito, debe registrar en la carta de control correspondiente, los valores obtenidos para los blancos fortificados de laboratorio (LFM) o estándares de control, matriz fortificada o muestra adicionada o enriquecida (LFM), duplicados de muestras y fortificados si así lo indica el método analítico. El analista debe diligenciar en forma completa cada carta de control. Se debe registrar el valor exacto, tomado del equipo de medición. Los valores se registran sin redondeo de cifras y verificando en primera instancia si están dentro de los límites de control (LSC y LIC). Si uno de los dos controles cae por fuera de estos límites, debe informar inmediatamente al líder técnico, líder de análisis o al Oficial de calidad, para tomar las acciones del caso.

Los formatos con los que cuenta el laboratorio para el registro de los datos de control de calidad para cada analito son: M-S-LC-F055 Formato cartas control exactitud, M-S-LC-F056 Formato cartas control precisión y M-S-LC-F057 Formato cartas control recuperación y duplicados.

Estos formatos deben ser diligenciados en su totalidad, algunos analitos según los controles de calidad no les exigen duplicados ni matriz fortificada, verifique en el instructivo de ensayo los criterios de calidad y utilice el formato adecuado para reportar el control de calidad del analito.

### **Análisis y evaluación de las Cartas Control**

Cuando se exceden los límites de control necesariamente se generan intervenciones para verificar cualquier trabajo no conforme en el desempeño del método.

Si los Límites de alerta están en el nivel de confianza del 95% entonces un promedio de 1 de 20 puntos excedería ese límite, mientras que solo 1 de cada 100 en promedio excedería los Límites de control.

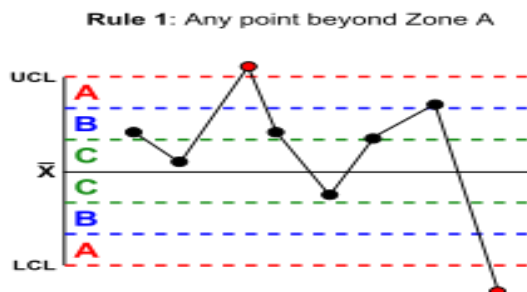
Los límites de control establecen estadísticamente que el 99 % de los datos caen en ese rango, y la posibilidad que una medida caiga entre la media  $\pm 3s$ . La probabilidad que el dato este fuera de control estadístico, es del 1 %, por lo cual si esto ocurre existen causas asignables al hecho. El análisis debe detenerse y realizar las correcciones correspondientes.

Los datos de control de calidad que están fuera de los límites de aceptación o exhiben una tendencia son evidencia de un error inaceptable en el proceso analítico.

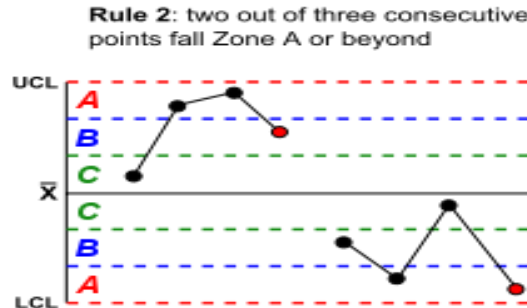
Hay una serie de "reglas" (por ejemplo, Western Electric) que se pueden usar para examinar los datos del gráfico de control en busca de tendencias y otros cambios aparentemente fuera de control en el rendimiento del método. Las especificaciones aquí presentadas son de uso particular y algunos métodos analíticos especialmente los métodos instrumentales, requieren evaluar las tendencias con un número menor de muestras consecutivas.

**REGLAS DE WESTERN ELECTRIC:** Se considera que el procedimiento analítico se encuentra fuera de control cuando:

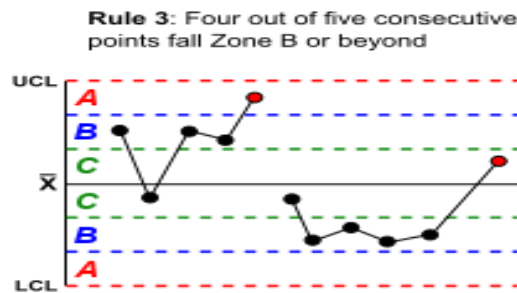
1. Un punto de datos individual cae fuera del límite de control superior o inferior)



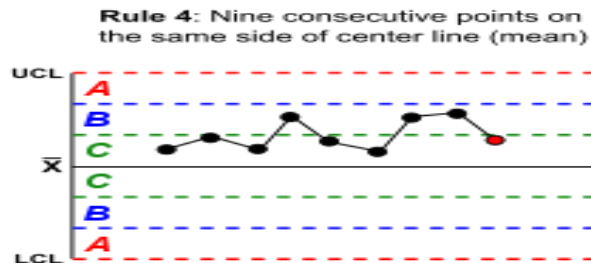
2. Dos de tres puntos consecutivos caen más allá del límite 2s (en la zona A o más allá), en el mismo lado de la línea central.



3. Cuatro de cada cinco puntos consecutivos en la zona B.



4. Nueve puntos consecutivos caen en el mismo lado de la línea central (en la zona C o más allá).

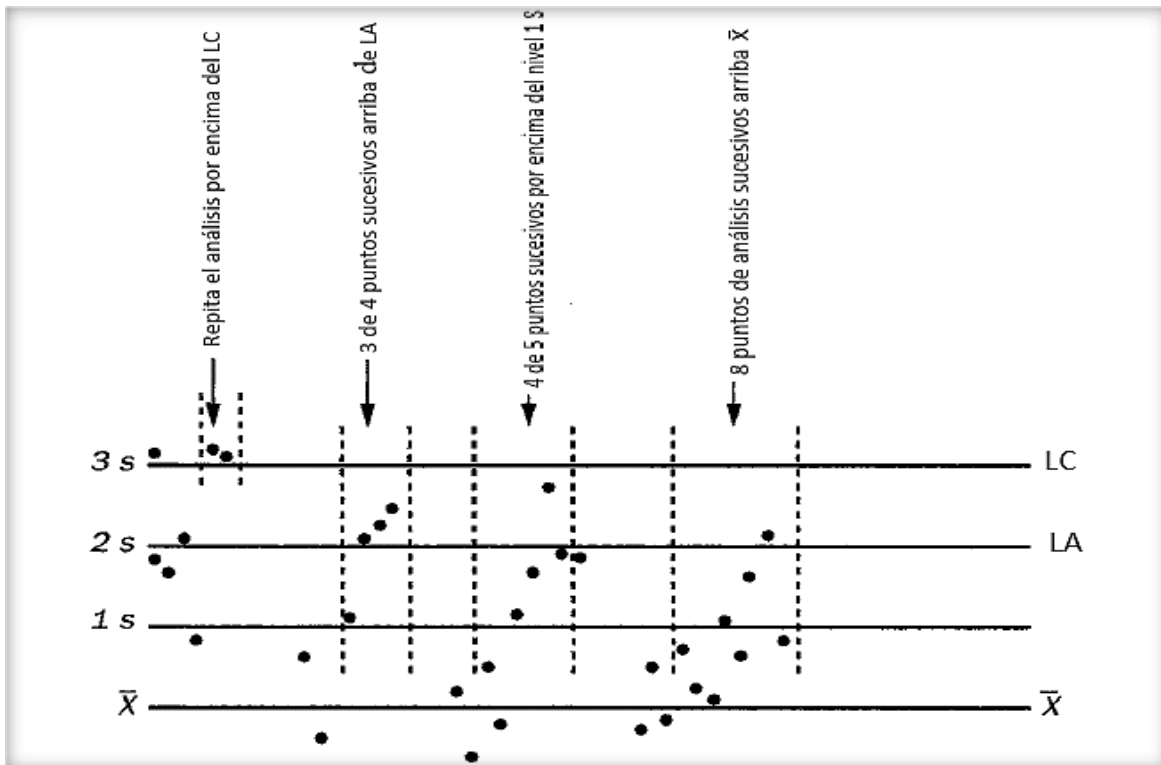


Para analizar gráficos de control. Las siguientes son pautas típicas, basadas en estos parámetros estadísticos:

- **Límite de control:** si una medida excede un Límite de control superior o inferior (LC), repetir el análisis de inmediato. Si después de repetir la marcha la medida de repetición está dentro LC continuar el análisis; si excede el LC, suspender los análisis y corregir el problema. Informar al Líder Físicoquímico.
- **Límite de advertencia:** si dos de cada tres puntos sucesivos superan un Límite de alerta (LA) superior o inferior (LSA -LIA) analizar otra muestra. Si el siguiente punto está dentro del LA continuar con los análisis; si el siguiente punto excede el LA evaluar el posible sesgo y corregir el problema. Informe al Líder Técnico o al Líder Físicoquímico si lo anterior persiste.
- **Desviación estándar:** si cuatro de los cinco puntos sucesivos exceden 1s, o están en orden decreciente o creciente analizar otra muestra. Si el siguiente punto es menor que 1s, o cambia el orden continuar con los análisis de lo contrario, suspender el análisis y corregir el problema.

- **Tendencias:** si siete muestras sucesivas están en el mismo lado de la línea central interrumpir el análisis y corregir el problema y volver a analizar las muestras comprendidas entre la última medición bajo control y esta última medición fuera de control.
- **Precisión del método.** Si las mediciones nunca o rara vez exceden el límite de alerta en los gráficos de exactitud y precisión volver a calcular el Límite de alerta y el Límite de control utilizando los 10 o 20 datos más recientes. Las tendencias en precisión se pueden detectar antes si se mantienen promedios de 10 a 20. Las tendencias indican un error sistemático; el error aleatorio se revela por exceder aleatoriamente los Límites de alerta (LA) o Límites de Control (LC).

**Gráfica de control con datos fuera de control (Mitad Superior).**



	<b>INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.</b>	Código: MS-LC-1051
		Versión : 03
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 24 de 25

## ANEXO B

### Métodos de análisis para determinación de parámetros de calidad de agua/sedimentos

PARÁMETRO ANALITICO	TÉCNICA / MÉTODO	INSTRUCTIVO		
TURBIEDAD	Nefelometría Standard Methods 23th S.M 2130 B	M-S-LC-1036		
ALCALINIDAD	Titulométrico. Standard Methods 23th S.M 2320 B	M-S-LC-1029		
DUREZA TOTAL	Titulo-métrico. Standard Methods 23th 2340 C	<b>M-S-LC-1031</b>		
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES	Gravimetría secado 103°C a 105°C. Standard Methods 23th SM 2540 D	M-S-LC-1018		
SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES	Gravimetría secado 180°C. Standard Methods 23th SM 2540 C	M-S-LC-1019		
SÓLIDOS TOTALES	Gravimetría secado 103°C a 105°C. Standard Methods 23th SM 2540 D	M-S-LC-1017		
ALUMINIO TOTAL EN AGUA	Espectroscopia de Emisión en Plasma Acoplado Inductivamente ICP. EPA 200.7 Standard Methods 23th SM 3120 B	M-S-LC-1026		
CADMIO TOTAL EN AGUA				
COBRE TOTAL EN AGUA				
CROMO TOTAL EN AGUA				
HIERRO TOTAL EN AGUA				
MANGANESO TOTAL EN AGUA				
NIQUEL TOTAL EN AGUA				
PLOMO TOTAL EN AGUA				
ZINC TOTAL EN AGUA				
ALUMINIO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO			Espectroscopia de Emisión en Plasma Acoplado Inductivamente ICP. Extracción HCl 1N Standard Methods 23th SM 3120 B Modificado	M-S-LC-1026
CADMIO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
COBRE POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
CROMO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
HIERRO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
MANGANESO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
NIQUEL POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
PLOMO POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
ZINC POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE EN SEDIMENTO				
DUREZA TOTAL	Titulométrico. Standard Methods 23th SM 4500-NO <sub>3</sub> -B	M-S-LC-1031		
DUREZA CALCIO	Titulométrico. Standard Methods 23th SM 3500-Ca-B	M-S-LC-1030		
MAGNESIO	Titulométrico. Standard Methods 23th SM 3500-Mg-B			
SULFATOS	Turbidimetría. Standard Methods 23th SM 4500 SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> E	M-S-LC-1055		
CLORUROS	Argentométrico. Standard Methods 23th SM 4500 Cl- B	M-S-LC-1058		
NITRITOS	Espectrofotométrico. Standard Methods 23th SM4500- NO <sub>2</sub> B	M-S-LC-1034		
NITRATOS	Espectrofotométrico UV. Standard Methods 23th SM 4500-NO <sub>3</sub> - B	M-S-LC-1073		
NITRÓGENO AMONICAL	Electrométrico. Standard Methods 23th SM 4500-NH <sub>3</sub> -D	M-S-LC-1033		
NITROGENO TOTAL KJEDAHL	Electrométrico. Standard Methods 23th SM 4500- Org-B	M-S-LC-1032		
NITRÓGENO TOTAL	ASTM D 8083-16 2016	M-S-LC-1056		
FÓSFORO TOTAL	Espectrofotométrico Ácido ascórbico. Standard Methods 23th SM 4500-P B-E	M-S-LC-1002		
FÓSFORO REACTIVO DISUELO(leído como ortofosfatos)	Espectrofotométrico UV. Standard Methods 23th SM 4500 P E	M-S-LC-1020		
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO	Incubación 5 días. Standard Methods 23th SM 5210 B SM O-G y SM O-H	M-S-LC-1025		
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	Reflujo cerrado/Titulo-métrico. Standard Methods 23th SM 5220 C	M-S-LC-1016		
MERCURIO TOTAL EN AGUA	EPA 200.7 Standard Methods 23th SM 3120 B Modificado	M-S-LC-1079		
MERCURIO TOTAL EN SEDIMENTOS		M-S-LC-1085		
CARBONO ORGÁNICO TOTAL	EPA 9060 A / EPA 4151	M-S-LC-1057		
GRASAS Y ACEITES	NTC 3362 C	M-S-LC-1054		
HIDROCARBUROS	NTC 3362 C Y F			
ESCHERICHIA COLI Y COLIFORMES TOTALES	Método De Filtración Por Membrana En Agar Endo Standard Methods 23th SM 9222B	M-S-LC-1060		



## INSTRUCTIVO DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD ANALÍTICA.

Código: MS-LC-1051

Versión : 03

Fecha: 21/10/2020

Página: 25 de 25

PARÁMETRO ANALITICO	TÉCNICA / MÉTODO	INSTRUCTIVO
ESCHERICHIA COLI Y COLIFORMES TOTALES	Método Sustrato Definido Colilert Standard Methods 23th SM 9223B	M-S-LC-1062
pH	Standard Methods 23th SM 4550 H+	M-S-LC-1023
CONDUCTIVIDAD	Standard Methods 23th SM 2510 B	M-S-LC-1022
OXÍGENO DISUELTO	Modificación de Azida Standard Methods 23th SM 4500 O-C	M-S-LC-1084
SÓLIDOS SEDIMENTABLES	Standard Methods 23th SM 2540 F	M-S-LC-1024