

 Corpoguajira	MEDICIÓN Y ANALISIS AMBIENTAL	CODIGO: MA-P-008
	PROCEDIMIENTO VALIDACIÓN DE MÉTODOS	VERSIÓN: 7 FECHA: 18-10-2019
		Página 1 de 7

1. OBJETIVO:

Confirmar a través del examen y el aporte de evidencias objetivas que se cumplan los requisitos particulares para un uso específico, registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto, evitando toda posibilidad de ocurrencia de aquella situación que pueda afectar el desarrollo normal de las funciones de la entidad y el logro de sus objetivos.

2. ALCANCE:

Inicia con la especificación de los requisitos, la determinación de las características de los métodos, la verificación de que los requisitos pueden satisfacerse utilizando el método hasta la declaración sobre la validez del método, revisiones periódicas, la aprobación y autorización en los cambios, hasta la estimación de la incertidumbre de la medición y control de los datos.

3. RESPONSABLES:

Profesional Especializado grado 19, Profesional Especializado grado 12, Profesional Universitario Grado 11, Técnicos Operativos Grado 15

4. DEFINICIONES:

BLANCO DE REACTIVOS (BR): Es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés, pero que 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. En lugar de muestra, el volumen faltante se completará con agua grado reactivo que deberá tener la calidad recomendada por el método respectivo.

EXACTITUD DEL MÉTODO: Grado de aproximación entre los resultados de prueba y los valores de referencia aceptados. Se evalúa por medio del error. Por lo tanto, normalmente la exactitud se estudia como dos componentes: 'veracidad' y 'precisión'. Además, una expresión cada vez más común de exactitud es "incertidumbre de medición", la cual proporciona un solo valor.

INTERVALO DE TRABAJO: Serie de valores del mesurando para los cuales el error de medición del instrumento se encuentra dentro de los límites especificados (Aplicado a técnicas de medición indirecta: espectrometría, fotometría). El extremo inferior está determinado por el límite de cuantificación del método.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM): Concentración del analito que produce una señal suficientemente más fuerte que la del blanco de método, de manera que puede detectarse con un nivel de confiabilidad específico durante las operaciones de rutina.

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL METODO (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 DETECCIÓN INSTRUMENTAL (LDI): Concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal superior a cinco veces la relación señal/ruido del instrumento; se ha establecido en 1,645 veces el valor de la desviación estándar de los análisis en blanco de método.

	MEDICIÓN Y ANALISIS AMBIENTAL	CODIGO: MA-P-008 VERSION: 7 FECHA: 18-10-2019
	PROCEDIMIENTO VALIDACIÓN DE MÉTODOS	Página 2 de 7

LÍMITE INFERIOR DE DETECCIÓN (LID): Concentración de analito en agua grado reactivo que produce una señal 2(LDI).

PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DEL MÉTODO: Una serie de valores de diferente índole que permiten establecer que un método es adecuado a su uso propuesto. Pueden incluir a las siguientes: Selectividad/especificidad, Límite de detección, Límite de cuantificación, Exactitud, Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad), Intervalo de trabajo, Robustez y Reactividad cruzada, entre otros.

PRECISIÓN DEL MÉTODO: Grado de aproximación entre resultados de prueba independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

RECUPERACIÓN: Recuperación: La fracción de analito añadido a una muestra (Muestra fortificada) antes del análisis, el porcentaje de recobro entre muestra fortificada y no fortificada.

REPETIBILIDAD: Es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

REPRODUCIBILIDAD: Es una medida de precisión de los datos obtenidas al medir repetidamente una muestra al tiempo que permite o requiere fuentes seleccionadas (instrumento, analista, laboratorio o día) que afecten los resultados.

SELECTIVIDAD: La capacidad de un método para determinar exacta y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en la matriz de la muestra bajo las condiciones especificadas de la prueba (Se evalúa mediante la recuperación de analito en muestras reales)

VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO: Proceso mediante el cual se establece los parámetros característicos y limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pudieran cambiar estas características. Un método es válido cuando cumple con las condiciones del cliente, las del mismo método estándar y las definidas por el mismo laboratorio.

5. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Norma Técnica Colombiana ISO/IEC 17025; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

6. PROCEDIMIENTO:

El analista asignado para la verificación del método, en los ensayos que aplique, debe calcular los siguientes parámetros básicos:

6.1. LIMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM)

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Analizar, en los métodos donde se pueda aplicar, entre 4 a 12 lecturas de BR, idealmente 7 lecturas, y luego analizar entre 4 y 12 BR, idealmente 7 lecturas, fortificados con el analito a la concentración aceptable más baja durante un periodo de tres días, inicialmente aplicando el factor de 5 a la desviación estándar obtenida para los BR medidos. .	Analista asignado	Datos de análisis
2	Definir la validez de los datos con un adecuado manejo de datos anómalos y que cumplan un %Error y CV <10% y para el caso específico de los ensayos de DBO,	Analista asignado	Datos de análisis

	MICROBIOLOGICOS y/o ACEITES y GRASAS < 30%. Si este criterio no se cumple, preparar un patrón de concentración un poco más alta y realizar nuevamente los ensayos y así sucesivamente hasta lograr los niveles de precisión y exactitud.		
3	Luego de calcular el % de error de la medición y el coeficiente de variación, calcular la desviación estándar (s) de los valores de los blancos de muestra fortificados	Analista asignado	Informe de validación
4	<p>Con la obtención de los datos anteriores, calcular el LDM y LCM, según el método y la matriz de análisis, con las ecuaciones siguientes respectivamente.</p> <p>Propiedades físicas y agregadas (SM 2000):</p> $LDM = t \times s \quad \text{y} \quad LCM = 10 \times s$ <p>Componentes no metálicos inorgánicos (SM 4000) y Componentes orgánicos agregados (SM 5000):</p> $LDM = \bar{X} + t \times s \quad \text{y} \quad LCM = \bar{X} + 10 \times s$ <p>Donde:</p> <p>X = Media de resultados BR (establezca valores negativos en cero (0))</p> <p>s = desviación estándar del grupo n de datos</p> <p>t = Valor de las tablas de distribución t para un 99% correspondiente a los grados de libertad n-1 (ver Tabla B).</p>	Analista asignado	Informe de validación

6.2. RECUPERACIÓN

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Analizar entre 4 y 7 veces las muestras sin fortificar, el estándar utilizado y muestras fortificadas (Sobre muestras independientes), idealmente 7 lecturas, con el analito de interés a varias concentraciones.	Analista asignado	Datos de análisis
2	Determinar el recobro del analito, a varias concentraciones, para estándares y para muestras reales, una vez los datos cumplen con la evaluación de datos anómalos y tengan un %Error y CV <10% y para el caso específico de los ensayo de ACEITES y GRASAS, MICROBIOLOGICOS y/o DBO < 30%. (Las muestras fortificadas deben compararse contra la misma muestra no fortificada para establecer el recobro neto de fortificación.	Analista asignado	Informe de validación
3	<p>Reportar %R media para cada nivel de concentración adicionado, el rango de %R y su desviación estándar:</p> <p>Sobre muestras reales como:</p> $\%R_M = \left[\frac{C_{MF}x(V_A + V_M) - (C_MxV_M)}{C_AxV_A} \right] X 100$	Analista asignado	Informe de validación

	<p>Donde:</p> <p>C_{MF} = Concentración promedio de la muestra adicionada,</p> <p>C_M = Concentración promedio en la muestra real,</p> <p>C_A = Concentración del estándar adicionado,</p> <p>V_M = Volumen de muestra adicionada,</p> <p>V_A = Volumen del estándar adicionado.</p> <p>y para estándares como:</p> $\%R_E = \frac{\text{Valor encontrado}}{\text{Valor real}} \times 100$		
--	---	--	--

6.3. EXACTITUD

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Analizar entre 4 y 12 alícuotas del material de referencia, idealmente 7 lecturas.	Analista asignado	Datos de análisis
2	Calcular el promedio de los valores, siempre y cuando los datos cumplan con la evaluación de datos anómalos y tengan un % Error y CV <10% y para el caso específico de los ensayos de DBO, MICROBIOLOGICOS y ACEITES y GRASAS <30%	Analista asignado	Informe de validación
3	Comparar contra el valor verdadero o contra el valor aceptado como verdadero del material de referencia (Esto permite dar una medida del sesgo del método y este valor está sujeto a la caracterización del material de referencia.)	Analista asignado	Informe de validación

6.4. PRECISIÓN DE REPLICABILIDAD, REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	<p>Analizar los materiales de referencia a varias concentraciones que cubran el intervalo de trabajo, bajo las siguientes condiciones:</p> <p>a) En el caso que sea el mismo analista, equipo, laboratorio, a escala corta de tiempo, se realizan entre 3 a 6 repeticiones independientes. Después se le debe determinar la desviación estándar (s) a cada concentración. Nota: Se evalúa la desviación estándar de replicabilidad por concentración.</p> <p>b) Cuando son diferentes analistas o equipos, mismo laboratorio, a escala de tiempo expandida. Se realizan entre 3 y 6 repeticiones independientes con cada uno. A igual que la anterior se le determina la desviación estándar (s) a cada concentración. Nota: Se evalúa la desviación estándar de repetibilidad por concentración.</p>	Analistas asignados	Datos de análisis
2	Evaluar la desviación estándar de reproducibilidad por concentración, cuando son pruebas de interlaboratorio.	Analistas asignados	Resultados pruebas interlaboratorio

 Corpoguajira	MEDICIÓN Y ANALISIS AMBIENTAL	CODIGO: MA-P-008
		VERSION: 7
		FECHA: 18-10-2019
	PROCEDIMIENTO VALIDACIÓN DE MÉTODOS	Página 5 de 7

6.5. LINEALIDAD

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Con los resultados de los análisis del material de referencia a varias concentraciones, cubriendo el intervalo de trabajo, realizar un gráfico de concentración versus respuesta (Recta de calibrado, por ejemplo en el caso de ensayos fotométricos es construida con lecturas de absorbancia vs concentración teórica)	Analistas asignados	Datos de análisis
2	Aplicar la regresión lineal, obtener la recta de mejor ajuste y de ella extraer el coeficiente de correlación que indica el grado de relación entre la concentración y la respuesta ($r = \sqrt{R^2}$; que deberá ser $\geq 0,99$).	Analistas asignados	Resultados pruebas interlaboratorio

6.6. SENSIBILIDAD

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Con la gráfica de concentración versus respuesta (numeral anterior) tomar el valor correspondiente a la pendiente de la recta (m).	Analistas asignados	Datos de análisis

6.7. ANALISIS DE DATOS (Ver tabla A)

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Al terminar el ejercicio, respectivamente, revisar inicialmente los datos en el orden que se producen, para detectar sesgos, tendencias o errores sistemáticos en el proceso de medición.	Analista asignado	Datos de análisis
2	Hacer la evaluación de datos anómalos. Sólo se acepta eliminar el valor máximo y/o el mínimo por cada grupo de datos.	Analista asignado	
3	Realizar, para los datos aceptados, los cálculos de CV (Para los grupos de muestras), %Error (Para el material de referencia) y % de Recuperación (Para el fortificado)	Analista asignado	Informe de validación
4	Si se cumple con la condición de exactitud, comparar resultados de reproducibilidad	Analista asignado	Informe de validación
5	Concluir sobre la exactitud, la precisión de repetibilidad del método y la recuperación del analito específico, en la medición del ENSAYO RESPECTIVO por parte del laboratorio, de los parámetros estadísticos encontrados y las matrices para las cuales el metro resultó apto.	Analista asignado	Informe de validación

6.8. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Nº	DESCRIPCION	RESPONSABLE	DOCUMENTO/REGISTRO
1	Realizar la identificación y estimación de las fuentes de incertidumbre según el procedimiento MA-P-003	Analistas asignados	Informe de validación

 Corpoguajira	MEDICIÓN Y ANALISIS AMBIENTAL	CODIGO: MA-P-008
		VERSION: 7
		FECHA: 18-10-2019
PROCEDIMIENTO VALIDACIÓN DE MÉTODOS		Página 6 de 7

Tabla A. Valores críticos T para rechazo de datos

n	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	14	2,37	25	2,66
4	1,46	15	2,41	26	2,67
5	1,67	16	2,44	27	2,69
6	1,82	17	2,47	28	2,71
7	1,94	18	2,50	29	2,72
8	2,03	19	2,53	30	2,74
9	2,11	20	2,56	40	2,87
10	2,18	21	2,58	50	2,96
11	2,24	22	2,60	60	3,03
12	2,29	23	2,62	100	3,21
13	2,33	24	2,64		

Tabla B. Valores de distribución t (99%)

n	99%	n	99%
3	4,54	14	2,62
4	3,75	15	2,60
5	3,36	16	2,58
6	3,14	17	2,57
7	3,00	18	2,55
8	2,90	19	2,54
9	2,82	20	2,53
10	2,76	21	2,52
11	2,72	22	2,51
12	2,68	23	2,50
13	2,65	24	2,49

 Corpoguajira	MEDICIÓN Y ANALISIS AMBIENTAL	CODIGO: MA-P-008 VERSION: 7 FECHA: 18-10-2019
	PROCEDIMIENTO VALIDACIÓN DE MÉTODOS	Página 7 de 7

CONTROL DE CAMBIOS

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO
5	31 de Marzo de 2014	Cambio del formato del procedimiento. modificación e inclusión de las definiciones
6	8 de Julio de 2015	Cambio de codificación, inclusión de los responsables del procedimiento y documentos de referencia.
7	18 de Octubre de 2019	Inclusión del Profesional Especializado grado 12 entre los responsables del procedimiento. Ajuste, según Standard Methods 23RD, y organización alfabética de las definiciones. Ajuste y actualización de documentos de referencia. Ajuste de numerales 6.1, incluyendo ecuaciones de cálculo, número de repeticiones a realizar, criterios de aceptación de datos para ACEITES y GRASAS, MICROBIOLOGICOS y/o DBO y eliminando paso 5. Ajuste de numerales 6.2, incluyendo ecuaciones de cálculo, número de repeticiones a realizar, criterios de aceptación de datos para ACEITES y GRASAS, MICROBIOLOGICOS y/o DBO y adicionando paso 3. Ajuste de numerales 6.3, incluyendo número de repeticiones a realizar, criterios de aceptación de datos para ACEITES y GRASAS, MICROBIOLOGICOS y/o DBO. Ajuste de numeral 6.5 (Ahora 6.7), adicionando en poso 5 la frase: "y las matrices para las cuales el meto resultó apto". Adición de numerales 6.5, 6.6, 6.8 y Tabla B.

APROBACIÓN DEL DOCUMENTO		
Acción	Funcionario	Firma
Actualizado por:	Jaiker Gómez Sierra Profesional Especializado Grado 19 Laboratorio Ambiental	
Revisado por:	Samuel Lanao Robles Subdirector Gestión Ambiental	
Aprobado por:	Yerlis Caraballo Roble Representante de la Dirección	