

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

## 1. DEFINICIÓN

### 1.1 OBJETIVO

Definir la metodología para la validación del proceso de pesaje de filtros utilizados en el monitoreo de muestras ambientales.

### 1.2 ALCANCE

Este instructivo aplica para el proceso de pesaje de filtros en la Corporación Autónoma Regional del Alto Magdalena (CAM), siguiendo las directrices estipuladas en los métodos EPA incluidos en la Electronic code of Federal Regulations Título 40 Parte 60 Apéndices B y J y Título 50 Parte 60 Apéndice A-3 Método 5 numeral 11.2.1.

## 3. RESPONSABILIDADES

Es responsabilidad de los profesionales responsables de la Corporación Autónoma Regional del Alto Magdalena (CAM) desarrollar el presente instructivo.

## 5. CONTENIDO

### 5.1. Materiales y equipo

- Balanza analítica (Marca SARTORIUS ME235S-OCE 60/230, con una resolución de 0.01 mg).
- Masas patrón (Accuracy/Class M1 0.5g, 1g y 2g).
- Pinzas.
- Vidrios de reloj.
- Filtros de Fibra de vidrio (PST).
- Filtros de cuarzo (PM10).

Ajuste la balanza de acuerdo a lo establecido en el Manual de Operación de la Balanza y al Instructivo.

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

## 5.2. Desarrollo del protocolo de validación

Para la validación de la determinación cuantitativa de material particulado en muestras ambientales, se evalúan los siguientes parámetros del criterio de fiabilidad: linealidad, precisión, exactitud, interferencias, límites de detección y cuantificación, rango y sensibilidad.

### 5.2.1. Comprobación de la selectividad

El método es altamente selectivo y las principales interferencias las constituyen el material orgánico volátil y las partículas saturadas con agua.

### 5.2.2. Comprobación de la linealidad

Como la linealidad está directamente relacionada con la respuesta de la balanza frente a una cantidad de masa conocida, ésta se estimará con certificado de calibración de las masas.

- Registre las respuestas en la Tabla N° 1 de Comprobación Linealidad, del F-CAM-224 Validación de material particulado
  - Someta los datos a regresión lineal para obtener la ecuación de la recta ( $Y = m \cdot X + b$ ) y consigne en la tabla los valores correspondientes a: r, m y b.

En donde:

r: Coeficiente de correlación lineal.

m: Pendiente de la curva de calibración.

b: Intercepto de la curva con el eje de la variable dependiente (respuesta del instrumento de medición).

- Verifique que:
  - $r > 0,9999$ .
  - La pendiente debe garantizar que su valor es diferente de cero. Para comprobar lo anterior se realiza una prueba de proporcionalidad mediante el criterio t de Student. El valor de t se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$t_{Exp} = \frac{|m|}{SD_r}$$

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

Donde  $m$  es el valor de la pendiente de la curva de calibración y  $SD_r$  es la desviación estándar residual de la misma curva. El valor así obtenido se compara con el valor tabulado para  $t_{v,\alpha/2}$  siendo  $v = n - 2$  grados de libertad y  $\alpha = 0,05$ . Y se deberá cumplir que:

$t_{exp} > t_{v,\alpha/2}$ , o que el intervalo  $m - t_{v,\alpha/2} * SD_r < m < m + t_{v,\alpha/2} * SD_r$  no incluya al cero.

- El intercepto de la curva ( $b$ ) con el eje de la variable dependiente, debe asegurar que la recta pasa por el origen, de no ser así debe revisarse la posibilidad de que el método evaluado esté afectado por un error sistemático (sesgo). Para comprobar lo anterior se realiza una prueba de proporcionalidad mediante el criterio  $t$  de Student. El valor de  $t$  se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$t_{Exp} = \frac{|b|}{SD_r}$$

Donde  $b$  es el valor del intercepto y  $SD_r$  es la desviación estándar residual. El valor así obtenido se compara con el valor tabulado para  $t_{v,\alpha/2}$  siendo  $v = n - 2$  grados de libertad y  $\alpha = 0,05$ . Y se deberá cumplir que:

$t_{exp} < t_{v,\alpha/2}$ , o que el intervalo  $b - t_{v,\alpha/2} * SD_r < b < b + t_{v,\alpha/2} * SD_r$  incluya al cero.

NOTA: La curva anterior no se utilizará para realizar ningún cálculo y la estimación de los parámetros de la misma sólo obedece a un proceso de verificación de la calibración de la balanza mediante las prueba  $t$ -Student a la pendiente y el intercepto.

### 5.2.3. Límite de cuantificación (LOQ) y límite de detección (LOD):

#### 5.2.3.1. Límite de detección

Determine el límite de detección empleando el método siguiente:

Como la balanza permite hacer un cero (tarar), el LOD se puede estimar empleando la siguiente relación matemática:

$$LOD = \frac{3 * SD}{m * \sqrt{n}}$$

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

Donde:

SD = Desviación estándar del blanco.

m = Pendiente de la curva de calibración.

n = Número de lecturas o determinaciones.

- Este valor se tabula en la Tabla N° 10 Consolidado Parámetros Validación, del formato F-CAM-XXX.

### 5.2.3.2. Límite de cuantificación

Determine el límite de cuantificación empleando el método siguiente:

Como la balanza permite hacer un cero (tarar), el LOQ se puede estimar empleando la siguiente relación matemática.

$$LOQ = \frac{10 * SD}{m * \sqrt{n}}$$

Donde:

SD = Desviación estándar del blanco.

m = Pendiente de la curva de calibración.

n = Número de lecturas o determinaciones.

- Este valor se tabula en la Tabla N° 10 Consolidado Parámetros Validación, del F-CAM-224 Validación de material particulado

### 5.2.4. Rango

El rango se estima como el intervalo cerrado comprendido entre el límite de cuantificación (LOQ) y el valor de saturación del filtro.

$$\text{Rango} = [\text{LOQ}, M_{\text{sat}}].$$

Donde  $M_{\text{sat}}$ : es la carga máxima recomendada por los métodos EPA para PM<sub>10</sub> y PST.

Este valor se tabula en la Tabla N° 10 Consolidado Parámetros Validación, F-CAM-224 Validación de material particulado

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

### 5.2.5. Sensibilidad

- Calcule el factor de sensibilidad (respuesta del equipo / masas patrón) para cada masa patrón utilizada en la calibración.
- Verifique que el coeficiente de variación total del factor de sensibilidad no supere el 2%. Registre los datos en la Tabla N° 2 Determinación de la Sensibilidad del Método, del F-CAM-224 Validación de material particulado

### 5.2.6. Establecer tiempo de desecado para los filtros.

- Coloque un filtro de fibra de vidrio (PST) y uno de cuarzo limpio a secar en el desecador durante 1 hora.
- Realice cinco lecturas del peso de cada filtro y regístrelas en las Tablas N° 4 y 5 Determinación del Tiempo Desecado para Filtros de Cuarzo y Fibra de Vidrio, del F-CAM-224 Validación de material particulado
- Repita el procedimiento anterior para 2, 4, 8, 16 y 24 horas.
- Con base en los resultados obtenidos estime el tiempo requerido de desecado para cada uno de los tipo de filtro, en base al tiempo requerido para alcanzar peso constante.

### 5.2.7. Establecer ganancia de humedad para los filtros.

- Coloque un filtro de fibra de vidrio (PST) y uno de cuarzo limpio a secar en el desecador durante el tiempo establecido en el numeral 5.2.6.
- Retire los filtros del desecador y realice cinco lecturas del peso de cada filtro y regístrelas en las Tablas N° 5 Estimación de Ganancia de Humedad para los Filtros de Cuarzo, y Fibra de Vidrio, del F-CAM-224 Validación de material particulado.
- Deje los filtros a condiciones ambientales y repita el procedimiento de pesaje anterior para 1, 2 y 4 horas.
- Con base en los resultados obtenidos estime la rata de ganancia promedio de humedad para cada tipo de filtro.

### 5.2.8. Determinación de la precisión

#### 5.2.8.1. Determinación de la precisión del sistema

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

Pese las masas patrón de 0.5 g, 2 g y 5 g diez veces y calcule la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación, de las respuestas obtenidas de cada masa, verifique que  $\%RSD < 2\%$ . Registre toda la información anterior en la Tabla N° 3 Determinación de la Precisión del Sistema, del formato F-CAM-XXX.

### 5.2.8.2. Determinación de la precisión del método

- Determinación de la repetibilidad
  - Coloque un filtro de fibra de vidrio (PST) y uno de cuarzo limpio en el desecador durante el tiempo establecido en el numeral 5.2.6.
  - Realice cinco lecturas del peso de cada filtro y regístrelas en la Tabla N° 6 Determinación de la Repetibilidad del Método, del F-CAM-224 Validación de material particulado
  - Calcule la desviación estándar y el coeficiente de variación de los pesos obtenidos y verifique que éste sea inferior al 2%.
- Determinación de la precisión intermedia:
  - Coloque tres filtros de fibra de vidrio (PST) y tres de cuarzo limpios en el desecador durante el tiempo establecido en el numeral 5.2.6.
  - Realice cinco lecturas del peso de cada filtro y regístrelas en las Tablas N° 7 y 8 Determinación de la Precisión Intermedia del Método, del F-CAM-224 Validación de material particulado
  - Para los mismos filtros repita los pasos anteriores hasta completar cuatro días.
  - Calcule la desviación estándar y el coeficiente de variación de los pesos obtenidos y verifique que éste sea inferior al 2%.

### 5.2.9 Determinación de la exactitud

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

- Realice cinco lecturas de cada una de las masas patrón de 0.5 g, 2 g y 5 g y registre los pesos obtenidos en la Tabla N° 9 Determinación de la Exactitud del Método, del F-CAM-224 Validación de material particulado
- Utilizando la tabla de distribución de t-Student verifique que:

$$t_{Exp} < t_{v,\alpha/2}, \text{ para } t_{Exp} = |(x-\mu) \cdot \sqrt{n}/SD|, v = n-1 \text{ grados de libertad, } \alpha/2 = 0,025$$

Donde:

x = Valor promedio experimental de la lectura de las masas patrón.

$\mu$  = Valor teórico o verdadero, del reporte de calibración de las masas patrón.

n = Número de muestras.

SD = Desviación estándar.

Si se cumple lo anterior se puede considerar que los valores son exactos.

Una vez calculado el  $t_{exp,\alpha/2}$ , se construye el intervalo de confianza de la siguiente manera:

$$\bar{X} - \frac{t_{v,\alpha/2} * SD}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + \frac{t_{v,\alpha/2} * SD}{\sqrt{n}}$$

Donde SD es la desviación estándar y  $t_{exp,\alpha/2}$  es el valor “t de Student” tabulado para n = mediciones con v = n-1 grados de libertad y para un nivel de significancia  $\alpha/2 = 0,025$  (intervalo de confianza del 95%).

$$\%Error = \left| \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \right| * 100$$

### 5.2.10 Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación no aplica ya que la muestra no es sometida a ninguna transformación o proceso que la altere, por lo cual, se asume que la recuperación para éste proceso es del 100%.

## 6. Registros

F-CAM-224 Validación de material particulado

## 7. MODIFICACIONES

	<b>VALIDACIÓN PESAJE DE MATERIAL PARTICULADO</b>	Código:	P-CAM-052
		Versión:	1
		Fecha:	15 Oct 15

FECHA	VERSIÓN	DETALLE DEL CAMBIO	PASA A VERSIÓN