




PROTOCOLO DE VALIDACIÓN DE DATOS QUÍMICOS

SALAR DE ATACAMA Y SALAR DEL CARMEN

SQM

Documento:

FLOW-SQM025-PRC-HDQ-001 Rev.0

Revisión	Fecha	Emitido para	Preparó	Revisó	Aprobó	Cliente
0	07-06-2023	FINAL	PR	MF	PR	FC
C	13-04-2023	REVISIÓN	MF	MF	PR	FC
B	20-03-2023	REVISIÓN	PR-PC-MF	PR	PR	FC
SQM 025 Nº DE PROYECTO		Flow Hydro Consulting				

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	Marco General.....	3
1.2	Objetivo	3
1.3	Alcance	4
2	DEFINICIONES Y ACRÓNIMOS.....	5
2.1	Acrónimos.....	5
2.2	Definiciones	6
3	RESPONSABLES.....	9
4	ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD	10
4.1	Aseguramiento de Calidad en Preparación del Muestreo	12
4.1.1	SQM – Jefe de Proyecto	15
4.1.2	SQM - Equipo de Monitoreo	15
4.1.3	ETFA – Personal Monitoreo.....	17
4.1.4	Laboratorio	17
4.2	Aseguramiento de Calidad durante Muestreo Hidroquímico	17
4.2.1	SQM - Equipo de Monitoreo	19
4.2.2	ETFA Muestreo – Personal Monitoreo	22
4.2.3	Laboratorio	22
4.3	Aseguramiento de calidad Post Muestreo	23
4.3.1	SQM- Jefe de proyectos	24
4.3.2	ETFA – Personal monitoreo	24
4.3.3	Laboratorio	24
4.4	Validación de Calidad de Resultados Analíticos	25
4.4.1	Revisión y Respaldo de Información de Terreno.....	25
4.4.2	Validación de datos químicos.....	27
4.4.3	Resumen del proceso de validación y clasificación de las muestras.....	40
4.5	Registros de Control de calidad.....	42
5	REFERENCIAS.....	43

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Marco General

Asociados al Programa de Cumplimiento (PdC) de SQM Salar aprobado en agosto del 2022, se ha solicitado el establecimiento de protocolos adicionales a los ya establecidos en la RCA226/2006, que ayuden a garantizar la calidad y oportunidad de la información que se genera bajo los compromisos ambientales. Para cumplir con lo anterior, se requiere complementar y mejorar el proceso de validación de la información química de las muestras recolectada para los planes de seguimiento ambiental para la autoridad y la verificación de procesos internos. Lo cual también será implementado para el monitoreo que se realiza en el Salar del Carmen (RCA N°1223/2022).

Para el caso de monitoreos de seguimiento ambiental asociados a una RCA, SQM acompañará durante el monitoreo y se asegurará de que se tome un muestreo de calidad de las muestras de aguas y salmueras, según los procedimientos acreditados de la ETFA.

Las actividades en terreno, monitoreo y análisis de las muestras serán realizadas por empresas y laboratorios ETFAs validados por la SMA (Superintendencia de Medio Ambiente), por lo tanto, SQM no podrá intervenir en las actividades de dichas entidades. SQM podrá acompañar al proceso de toma de muestras y verificará las mediciones de los parámetros físico-químicos considerando el “Procedimiento Muestreo Físico Químico, Piezómetros y Pozos PSAH (I&C PTS/01)”. Las muestras serán analizadas por laboratorios ETFAs que realicen los análisis de las muestras de aguas y salmueras con los estándares validados. En el caso de envíos de duplicados a laboratorios extranjeros, se deberá verificar el cumplimiento de controles de calidad internos.

1.2 Objetivo

El objetivo de este documento es establecer el procedimiento asociado al análisis de la calidad de aguas (superficiales y subterráneas) y salmueras que realiza SQM, para asegurar la calidad de los datos químicos de los puntos de monitoreo asociados a los programas cumplimiento del Salar de Atacama ambiental (SdA, RCA N°226/2006), y del programa de cumplimiento del Salar del Carmen (SdC, RCA N°1223/2022).

La implementación del **Protocolo de Validación de Datos Químicos** para el análisis de la calidad del agua busca:

- Estandarizar los procesos de validación y seguimiento de las diferentes etapas de monitoreo y análisis de muestras químicas ambientales, para facilitar el control de su ejecución y propiciar una rápida respuesta ante la identificación de desviaciones.

- Mejorar la calidad de los procesos para garantizar los resultados obtenidos y el seguimiento de las variables en todas sus etapas, desde la toma de muestras hasta la recepción de los resultados del análisis, minimizando las interferencias del proceso.
- Establecer un flujo de trabajo para solicitar la reanálisis de las muestras que no cumplan con los criterios de aceptabilidad indicados por SQM.
- Identificar las responsabilidades de los diferentes actores involucrados en el flujo del proceso y minimizar desviaciones.

1.3 ALCANCE

Este protocolo tiene como alcance la evaluación de la calidad durante el monitoreo y del análisis de los datos asociados al plan de Seguimiento Ambiental Hidrogeológico (PSAH) del Salar del Carmen y Salar de Atacama. (Figura 1-1). Por lo tanto, este protocolo abarca principalmente los aspectos de aseguramiento de calidad durante la toma de muestras realizada por la ETFA de Muestreo, análisis de laboratorio ETFA y control de calidad realizado por SQM.

Para monitoreos internos ambientales, los cuales sean realizados directamente por SQM, se ha considerado aspectos generales de aseguramiento de la calidad en las etapas de preparación y muestreo. Sin embargo, es importante destacar que este protocolo no busca detallar los pasos para la toma de muestras de aguas y salmueras, ya que estos deberán estar detallados en procedimientos específicos.

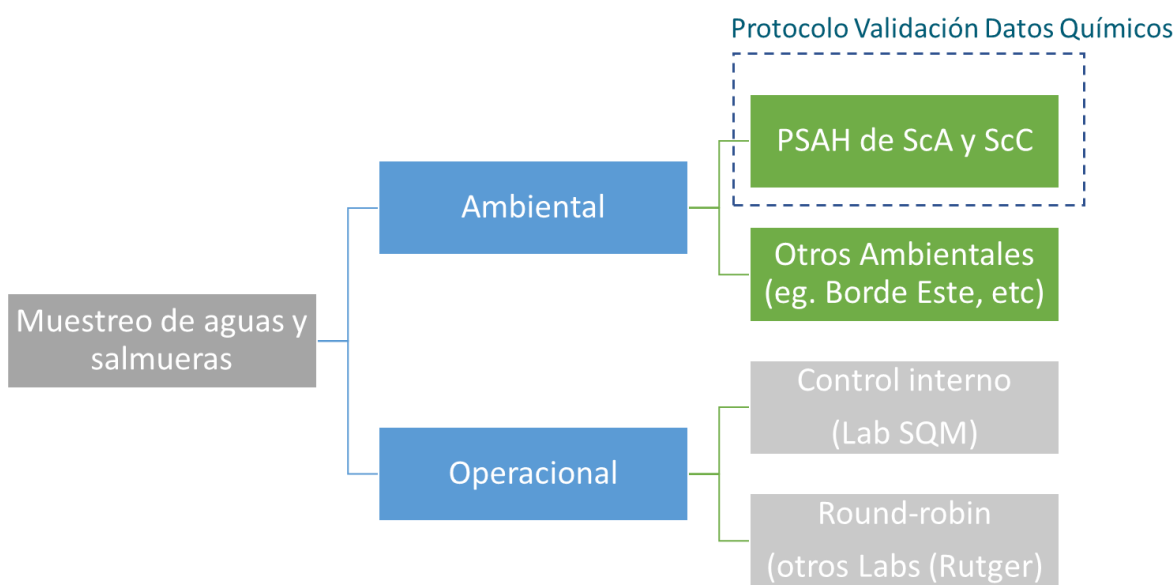


Figura 1-1: Alcance del protocolo de validación de datos químicos

2 DEFINICIONES Y ACRÓNIMOS

2.1 Acrónimos

APR	Asesor en Prevención de Riesgos
BI	Balance Iónico
CE	Conductividad Eléctrica
CM	Contramuestra
CDC	Cadena de custodia
DAM	Desviación absoluta mediana
DE	Desviación estándar
DM	Distancia Mahalanobis
DUPP	Duplicado analítico
DUPT	Duplicado de terreno
EBI	Error de Balance Iónico
ER	Error relativo porcentual
ETFA	Entidad Técnica Fiscalizadora de Aguas
GHS	Gerencia de Hidrogeología Salar (GHS)
JP SQM	Jefe de Proyectos de SQM
ml	Unidad de medida Mililitro (SI)
MR's	Muestras de materiales de referencias
PSAH	Plan de seguimiento ambiental hidrogeológico
ppm	Partes por millón (SI)
QA/QC	Procedimientos para asegurar y controlar la calidad
RAH	Reportabilidad Ambiental Hidrogeológica de SQM
RPD	Diferencia porcentual relativa/ Error relativo
SDT	Sólidos disueltos totales
ST	Sólidos totales
SI	Sistema internacional unidades de medida
TE	Tasa de errores

Fuente: Elaboración propia

2.2 Definiciones

Aseguramiento de la Calidad: conjunto de todas las acciones planificadas y sistemáticas necesarias para proporcionar la confianza adecuada de un producto, proceso, o servicio, con lo cual se satisfará los requisitos de calidad dados.

Aguas Salobres o saladas: agua con una salinidad intermedia entre el agua dulce y de mar. La salinidad del agua salobre no es condición definida con precisión y se considera que puede abarcar una gran variedad de regímenes de salinidad. El agua salobre puede contener entre 0,5 y 30 gr de sal por litro de solución. Según la clasificación realizada por SQM (2020), la conductividad eléctrica de estas aguas varía entre 3,7 a 124,2 mS/cm.

Salmuera: son fluidos con una conductividad eléctrica por sobre 124,2 mS/cm y con una concentración de TDS de más de 300.000 mg/l

Error de Balance Iónico (EBI): El balance iónico indica si existe un equilibrio entre cationes y aniones de la muestra de agua. En una muestra de agua, la cantidad de iones con carga positiva en solución (cationes) debe equilibrar la cantidad de iones con carga negativa (aniones).

Error relativo (ER): Variación entre el parámetro medido en terreno y analizado en laboratorio para cada par de resultados para el mismo parámetro

Control de Calidad: técnicas y actividades operacionales que son utilizadas para satisfacer los requerimientos de calidad. También se define como el sistema de actividades para verificar si las actividades de control de calidad son efectivas (ISO, 1993).

Contaminación: es la transferencia involuntaria de material desde una muestra (o medio ambiente) a otra muestra (Simón, 2016), lo que modifica su condición original.

Contramuestra (CM): la contramuestra es utilizada para la comprobación de análisis o de algún inconveniente ocurrido con las muestras primarias; esta no debe ser utilizada para corregir o mejorar los resultados obtenidos del análisis de la muestra primaria. En todos los muestreos, a excepción del muestreo operativo, será conservada durante 60 días por el laboratorio, para luego ser descartada en caso de no utilizarse.

Duplicados: son muestras con las que se intenta replicar a una muestra original o primaria durante un proceso definido y en condiciones de repetibilidad, siendo analizadas inmediatamente después de su muestra original, con el fin de determinar la precisión del proceso, durante el control de calidad, y comprobar que se cumple con los estándares definidos.

Duplicado de terreno (DUPT): es una muestra generada de la repetición de un proceso de muestreo en terreno, realizado en el mismo pozo y tramo e inmediatamente después de la muestra original a

quien duplica. Al ser analizado, provee una medida de la precisión del proceso realizado durante la toma de muestras de salmueras.

Duplicado analítico (DUPP): muestra generada de duplicar una muestra original, desde el mismo recipiente en que esta fue tomada (para el caso de las muestras de salmueras o aguas) o de repetir el ensayo de la misma porción de testigo (para el caso de las muestras para porosidad). Al ser analizado, provee una medida de precisión del análisis químico realizado en el laboratorio.

Despachos externos: lote conformado por un número de muestras definido, identificadas y registradas en base de datos, las cuales se componen de muestras provenientes de la operación y/o exploración (muestras originales o primarias) y de muestras de control de calidad, los cuales, son enviados a laboratorios externos ETFAS o extranjeros para su respectivo análisis.

Entidad Técnica Fiscalizadora Ambiental (ETFA): persona jurídica autorizada para realizar actividades de fiscalización ambiental, según el alcance de la autorización que le ha otorgado la Superintendencia, de acuerdo con lo establecido en el reglamento ETFA (D.S. 38/2013 MMA).

SQM considera dos tipos de equipos para la toma de muestras ambientales asociadas al PSAH de los salares de Atacama y del Carmen:

- **ETFA-Muestreo:** persona natural autorizada por la Superintendencia y que forma parte de una ETFA para realizar en terreno actividades de inspección; verificación (o examen de información); medición, y análisis, incluido el muestreo, según el alcance de la autorización que le ha otorgado la Superintendencia de acuerdo con las normas del reglamento D.S. 38/2013 MMA, y a las instrucciones de carácter general y obligatorio que dicte al efecto.
- **ETFA-Laboratorio:** empresa autorizada por la autoridad ambiental para el análisis de las muestras según los analitos solicitados por SQM.

Exactitud: es la proximidad que tiene el resultado de una medición, a un valor referencial, considerado como aceptado o “verdadero”.

Formulario de Cadena de Custodia: documento utilizado para registrar la transferencia, posesión y custodia de muestras y para asegurar la integridad de las muestras desde el momento de la recolección a través de informes de datos. El formulario de cadena de custodia debe contener, como mínimo, la siguiente información: nombre de contacto y dirección del muestreador, firma del muestreador, número de pedido/lote, ejemplo de identificación, ubicación de la muestra, fecha, hora, tipo de punto, número de contenedores, detalles del análisis requerido, firma del despachador y fecha/hora, firma del mensajero y fecha/hora, firma del recibo del laboratorio y fecha/hora, entre otros. (Trick, 2008).

Laboratorio externo (secundario): es el laboratorio o grupo de laboratorios, donde se realizan análisis de algunas de las muestras y cuyos resultados permiten comparar los resultados del laboratorio primario.

Muestras de control: son muestras “especiales” que se insertan en los despachos, junto con las muestras primarias, mediante un programa rutinario establecido de inserción de materiales de control de calidad, para evaluar las diferentes etapas críticas del proceso de recolección, preparación y análisis de muestras en los laboratorios primarios o también en los laboratorios externos. Están formadas por muestras de duplicados, muestras de materiales de referencias (MR's) y muestras de blancos.

- **Material de Referencia (Patrón o Estándar):** material, suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades especificadas, el cual se ha establecido como adecuado para su uso previsto en un proceso de medición (NIST, 2022).
- **Material Blanco:** material desprovisto del (los) elemento(s) o producto(s) de interés, o desprovisto(s) de un contaminante que afecta el costo de un proceso o decisión (Long, 2003).
- **Muestras de control internas:** muestras de control insertadas dentro de los despachos que se envían al laboratorio primario.
- **Muestras de control externas:** muestras de control insertadas dentro de los despachos que se envían a los laboratorios externos.

Precisión: es la capacidad de reproducir consistentemente una medición en condiciones similares. Esto implica, reproducir una medición en las mismas condiciones en la cual la medición del original se llevó a cabo (Simón, 2016).

Sistema Internacional (SI): creado por acuerdo internacional en la XI conferencia de pesas y Medidas (París 1960). Conocido también como el Sistema Métrico Decimal. Tiene como magnitudes (o dimensiones) fundamentales la longitud, masa y tiempo con las unidades de metro (m), kilogramo masa (kg), segundo (s). Sistema utilizado para realizar mediciones en unidades dimensionales establecidas, aceptadas y universales.

3 RESPONSABLES

Para un exitoso proceso de planificación, ejecución y seguimiento del protocolo de validación de datos químicos, es necesario que las responsabilidades de cada uno de los involucrados estén claras y entendidas oportunamente. La Tabla 3-1 presenta las responsabilidades establecidas para profesionales, entidades y especialistas en cada etapa del proceso. Es importante destacar que los laboratorios acreditados como ETFAS son regulados por la SMA e independientes, los titulares no tienen intervención en su proceder y están resguardados legalmente.

Tabla 3-1: Responsabilidades para la ejecución del proceso de monitoreo de calidad química.

Responsable	Descripción
SQM - Jefe de Proyecto	Como titular, define el plan de monitoreo específico, coordina y controla cada etapa para que se lleve a cabo con todos los recursos disponibles, y en el tiempo estipulado. Identifica desviaciones para la oportuna toma de decisiones.
SQM- Equipo de Monitoreo	Equipo responsable de la ejecución del monitoreo, liderado por Jefe de Monitoreo.
SQM- Jefe de Monitoreo	Como titular debe resguardar el correcto cumplimiento de cada una de las etapas del procedimiento, que cada participante ejerza su rol oportunamente, poseer el respaldo de la documentación y formularios establecidos como control. Identifica posibles desviaciones para la oportuna toma de decisiones.
ETFA - Muestreo	Entidad Técnica de Fiscalización Ambiental que realiza las actividades de muestreo, mediciones y registros in-situ , rotulado y despacho de las muestras de agua por parte del Personal Especializado.
SQM - Transporte ETFA Muestreo Tpte (SdC)	Transporte encargado de trasladar las muestras desde el sitio de muestreo al laboratorio que realizará el análisis. Para el caso de Salar del Carmen, es una actividad compartida por ETFA – Muestreo y SQM.
Laboratorio ETFA (laboratorio primario)	Entidad Técnica de Fiscalización Ambiental que realiza las actividades de análisis de muestras, recepción de cadena de custodia, validaciones técnicas de laboratorio, reanálisis y reportes de resultados de las muestras de agua y salmuera.
Laboratorio externo (laboratorio secundario)	Entidad técnica en las actividades de recepción de cadena de custodia, validaciones técnicas de laboratorio, reanálisis y reportes de resultados de las muestras de agua.
SQM -Gestor de datos (Hidrodbs)	Titular encargado de hacer uso de software Hidrodbs para respaldo de información. Se encarga del correcto traspaso de información de terreno y certificados a la base de datos.
SQM - Especialista Técnico Validador	Como titular, realiza la validación QA/QC de los resultados de análisis químicos entregados por laboratorio.

Fuente: Elaboración propia

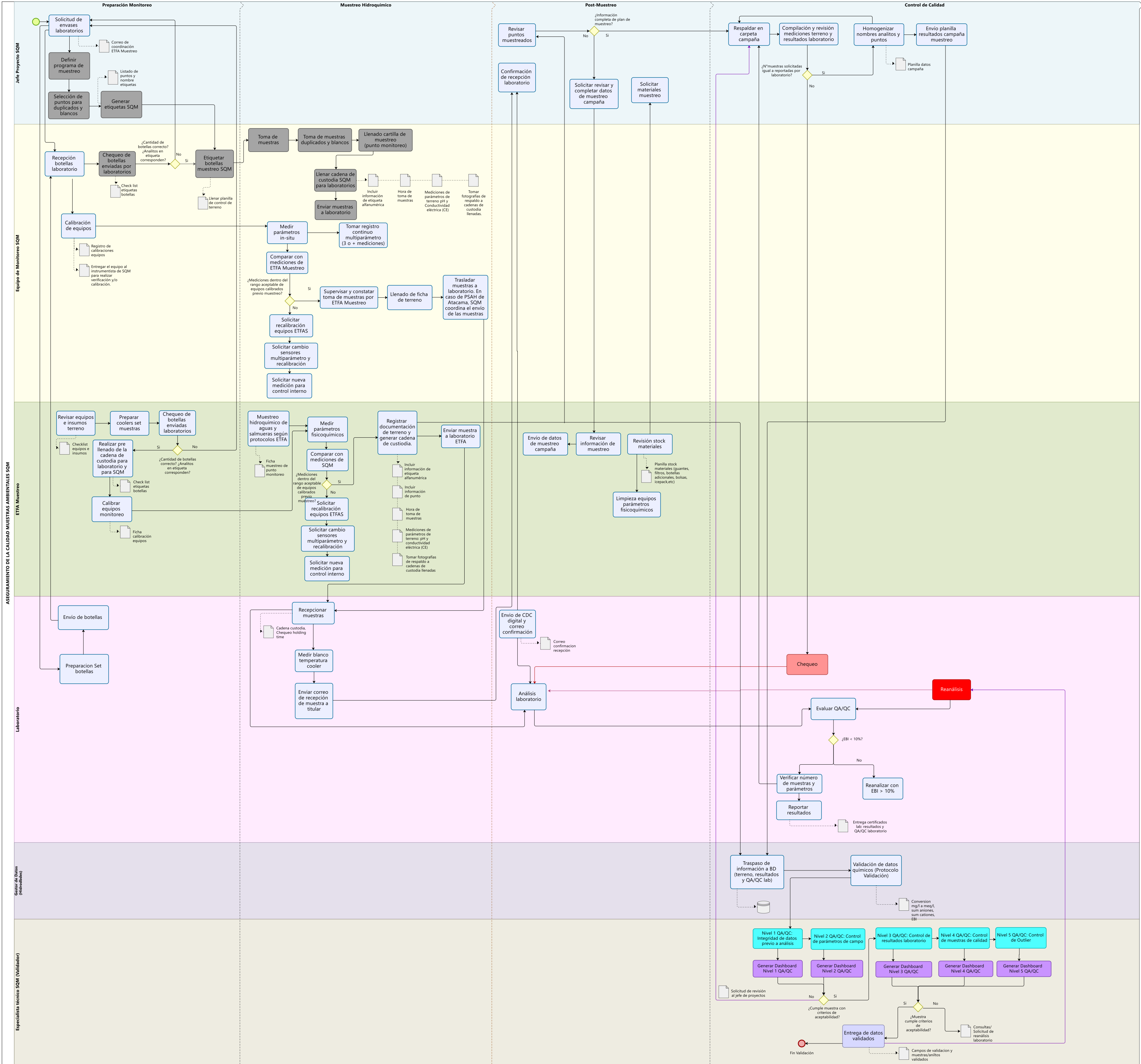
4 ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

El aseguramiento de la calidad consiste en protocolizar las etapas primarias del estudio para asegurar las etapas intermedias y finales, en cuanto a evitar pérdidas de muestras, análisis erróneos, inconsistencias, entre otros inconvenientes que pueden comprometer los resultados del estudio.

El aseguramiento de la calidad de los resultados analíticos se compone de 4 subetapas: 1) Preparación de monitoreo, 2) Muestreo hidroquímico, 3) Post muestreo y 4) Control de calidad. Estas etapas permitirán identificar la coherencia e integridad de la información de terreno y laboratorio, revisar los controles de calidad realizados por el laboratorio, evaluar los resultados de las mediciones realizadas en terreno, y finalmente, el control de calidad utilizando las muestras de calidad de terreno (duplicados y blancos) y controles adicionales como el error del balance iónico, balance de masa, comparación de elementos totales versus disueltos. Una vez validada la información de terreno y laboratorio, se puede utilizar en los análisis hidroquímicos que forman parte de los reportes internos y/o autoridad.

La Figura 4-1 muestra de forma esquemática y referencial el procedimiento para el aseguramiento de la calidad del muestreo y análisis (Secciones 4.1 a 4.4), además de recomendaciones para el registro del control de calidad como la no conformidad y reanálisis (Sección 4.6), indicando en color azul las casillas de tareas correspondientes al aseguramiento de la calidad asociado al Plan de Seguimiento Ambiental Hidrogeológico (PSAH) del Salar del Carmen y Salar de Atacama; en casillas grises las tareas correspondientes al muestreo interno realizado por SQM; y en casillas de color celeste y morado las tareas que se asocian a la validación de control de calidad de datos.

Es importante destacar que este protocolo busca establecer controles de calidad durante las diferentes etapas del monitoreo de aguas y salmueras, y no detallar los pasos específicos para el muestreo de los distintos tipos de aguas y/o salmueras. Los protocolos de toma de muestras específicos de la ETFA de Muestreo son aprobados por la autoridad ambiental y no se consideran en este protocolo. Por otro lado, el muestreo de parámetros físico-químicos por parte de SQM ha sido detallado en el “Procedimiento Muestreo Físico Químico, Piezómetros y Pozos PSAH (I&C PTS/01)” (SQM. (2021).



4.1 ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN PREPARACIÓN DEL MUESTREO

La preparación del muestro debe ser un proceso protocolizado para una correcta realización. En esta etapa es fundamental coordinar y disponer de todos los elementos y responsabilidades que son requeridos para el exitoso desarrollo de las labores de terreno y la obtención de muestras con la menor desviación posible. Esta etapa la elabora el Jefe de Proyectos (SQM). Las actividades principales de esta subetapa se presentan en la Figura 4-2 y se detallan a continuación según responsables:

- Jefe de Proyecto SQM
- Equipo de Monitoreo de SQM
- ETFA Muestreo
- Laboratorio ETFA

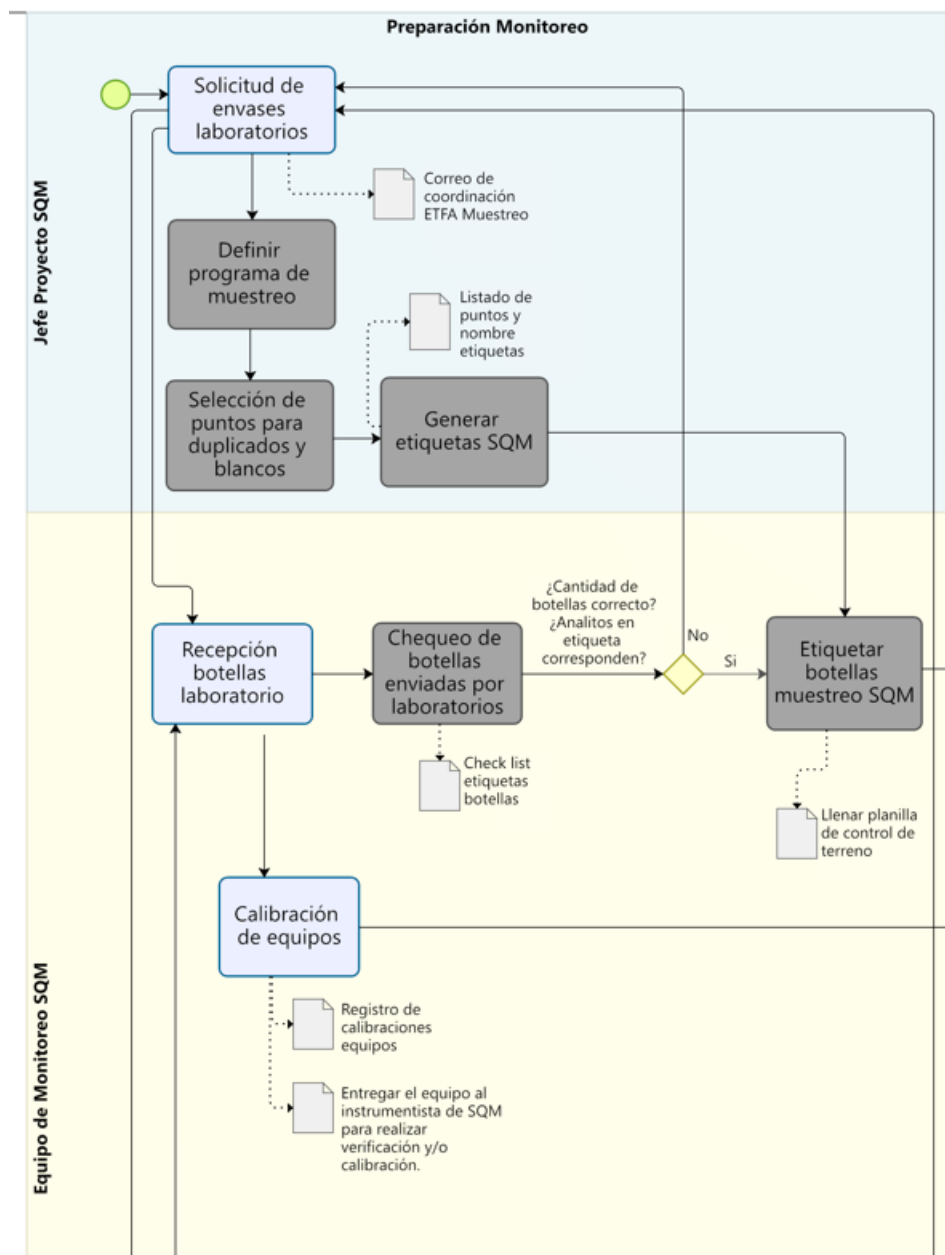


Figura 4-2: Extracto flujo de actividades de aseguramiento calidad para la etapa de pre muestreo

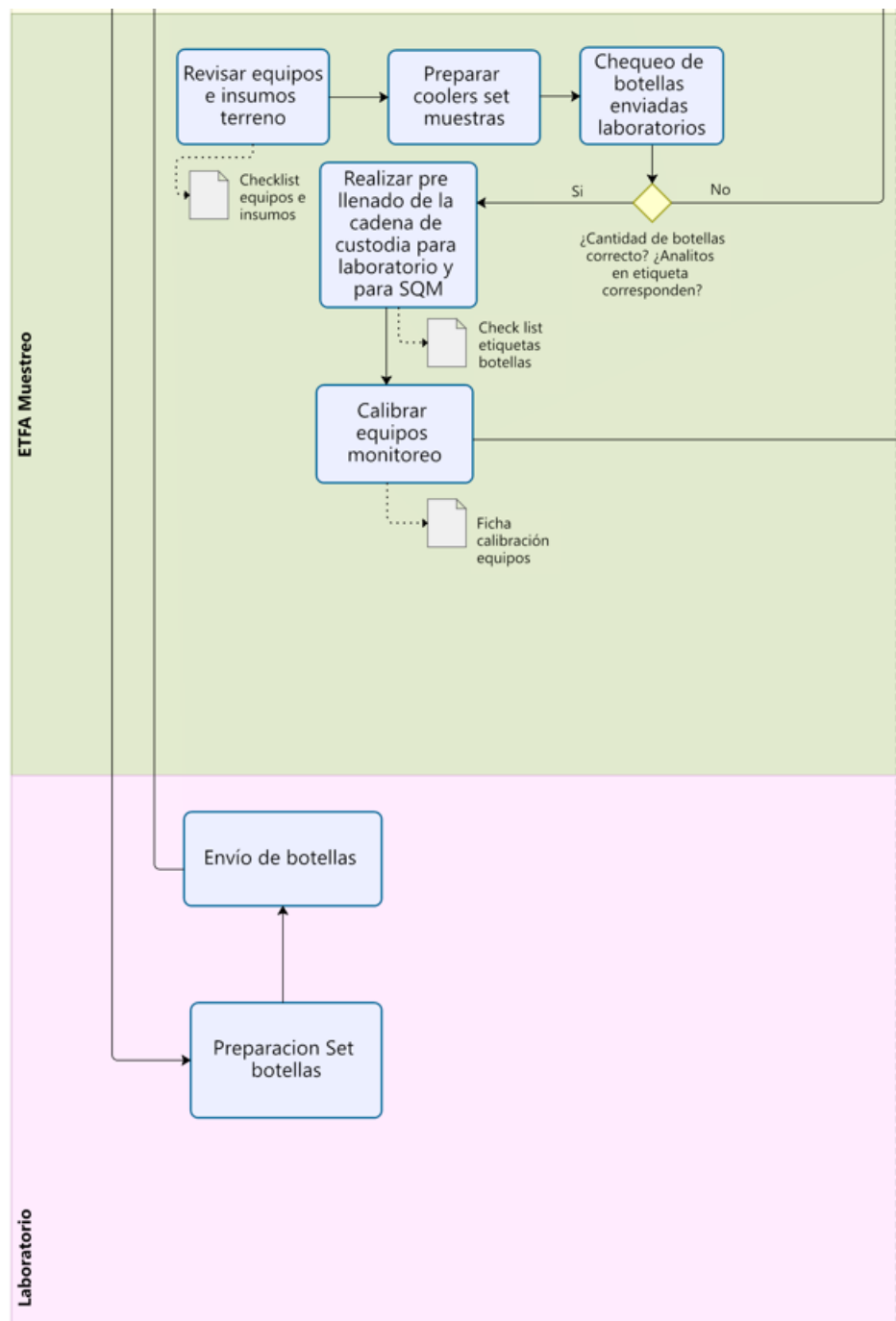


Figura 4-2: Extracto flujo de actividades de aseguramiento calidad para la etapa de pre muestreo, continuación

4.1.1 SQM – Jefe de Proyecto

Ya sea se trate de un muestreo interno o de un muestreo a ser realizado por una ETFA - Muestreo, el Jefe de Proyecto es responsable de:

- Realizar solicitud de envases al laboratorio, lo que involucra:
 - Propiciar la disposición en terreno de los envases de muestreo ya preparados con conservantes y reactivos específicos para su mantención durante el transporte y posterior análisis. Considerar los elementos necesarios para mantener la cadena de frío según sea requerido.
 - Coordinar envío de envases a donde corresponda

En caso de monitoreos ambientales internos, para los cuales no se requiere una ETFA-monitoreo para la toma de muestras y es posible que SQM deba tomar una muestra directamente, se deberá considerar lo siguiente:

- Definir el plan de muestreo, considerando: fechas de ejecución, puntos a muestrear, baterías analíticas, frecuencias de monitoreo, condiciones de seguridad de accesos, traslado de las muestras, entre otros.
- Seleccionar los puntos para toma de duplicados y los blancos, evaluando su cantidad y tipo. Esto con el objetivo de solicitar la cantidad de envases necesarios para el muestreo asociado a las RCAs y para el muestreo de duplicados.
- Generar etiquetas de rotulado SQM y levantar en un listado su registro.

4.1.2 SQM - Equipo de Monitoreo

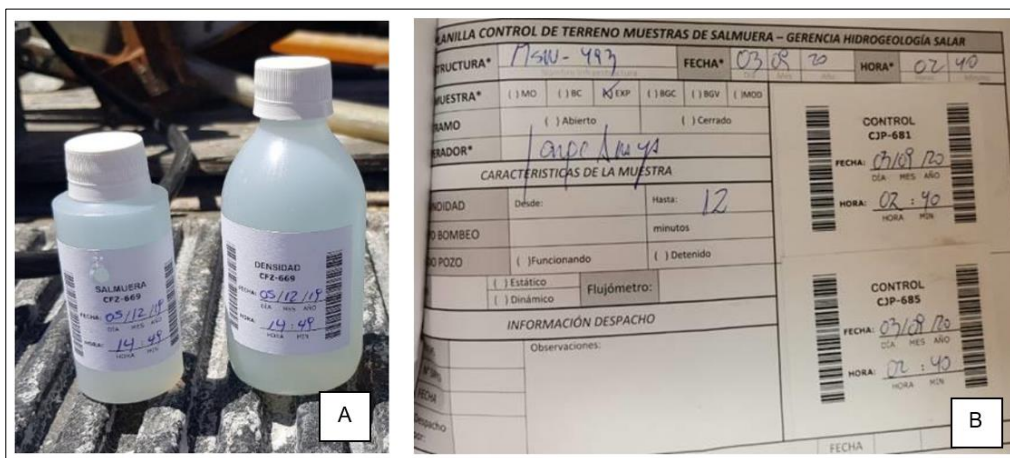
- Recepción de los envases enviados por parte del laboratorio. Esto ocurre con los envases para el PSAH de SdA y para eventuales muestreos internos de SQM.
- Calibración de equipos de SQM: la calibración del equipo multiparamétrico de terreno para medición de parámetros in-situ será por medio de instrumentistas de SQM, quienes entregarán el equipo en condiciones de ser utilizados y llevarán registro histórico de cada calibración.

El equipo de monitoreo de SQM al final de cada jornada debe:

- 1) Entregar el equipo al instrumentista de SQM para realizar una verificación y/o calibración.
- 2) Realizar archivo de registro de calibraciones de equipos (Ficha registro de calibraciones de equipos).

En caso de monitoreos ambientales internos, para los cuales no se requiere una ETFA-monitoreo para la toma de muestras y es posible que SQM deba tomar una muestra directamente, se deberá considerar lo siguiente:

- Realizar solicitud de envases a laboratorio. Propiciar la disposición en terreno de los envases de muestreo preparados con conservantes y reactivos específicos para su mantención durante el transporte y posterior análisis. Considerar los elementos necesarios para mantener la cadena de frío según sea requerido. Los envases son solicitados por el equipo de reportabilidad ambiental al laboratorio que suministra los envases, luego SQM coordina el envío a la oficina de la ETFA encargada para revisar si los envases llegan a conformidad.
- Chequeo de botellas recibidas:
 - Si la cantidad de botellas es correcta según lo solicitado:
 - Realizar etiquetado y llenar check-list de etiquetas de estos envases.
 - Generar cadenas de custodia SQM específicas según el plan muestreo.
 - Realizar registro fotográfico de la cadena de custodia.
 - Si la cantidad de botellas no es correcta:
 - Volver a solicitar al laboratorio.
- Realizar etiquetado SQM: posterior a la revisión de los envases se procede a al etiquetado, para lo cual se utiliza un código único para las muestras, las que se diferencian por su tipo de análisis (Figura 4-3). Las muestras deben ser registradas en la planilla de Control de Terreno Muestras de Salmueras (Figura 4-3).



Fuente: SQM (2022)

Figura 4-3: A) Formato de botellas de muestras de salmuera para análisis. B) Planilla de control de terreno.

4.1.3 ETFA – Personal Monitoreo

Las indicaciones para seguir en cada actividad se listan a continuación, y se adecuan a la preparación de muestreo de aguas por parte de la ETFA.

- Revisar equipos e insumos de terreno.
- Preparar contenedores tipo coolers y sets de muestras.
- Chequear envases enviados por el laboratorio. Para el chequeo, debe responder a preguntas:
 - 1) ¿La cantidad y tipo de botellas son correctos?
 - 2) ¿Los analitos en etiqueta son los que corresponde?
 - 3) ¿Los implementos adicionales para la correcta toma de muestras están disponibles y son correctos?

Si las respuestas son afirmativas (SÍ), debe:

- Realizar prellenado de la cadena de custodia para laboratorio y para SQM.

Si la respuesta es negativa (NO), debe:

- Solicitar nuevamente los envases al laboratorio.
- Finalmente se debe generar archivo check-list de etiquetas de estos envases.
- Calibrar equipos de monitoreo.
- Llenado del check-list de calibración de los equipos de muestreo (documentación).

4.1.4 Laboratorio

Las responsabilidades del laboratorio serán:

- Preparar set de envases y enviarlo a SQM.

4.2 ASEGURAMIENTO DE CALIDAD DURANTE MUESTREO HIDROQUÍMICO

Una ejecución correcta, planeada y protocolizada del muestreo en terreno contribuye a disminuir el grado de error en los análisis y resultados. A continuación, se describen las tareas de esta etapa con sus respectivos responsables Figura 4-4.

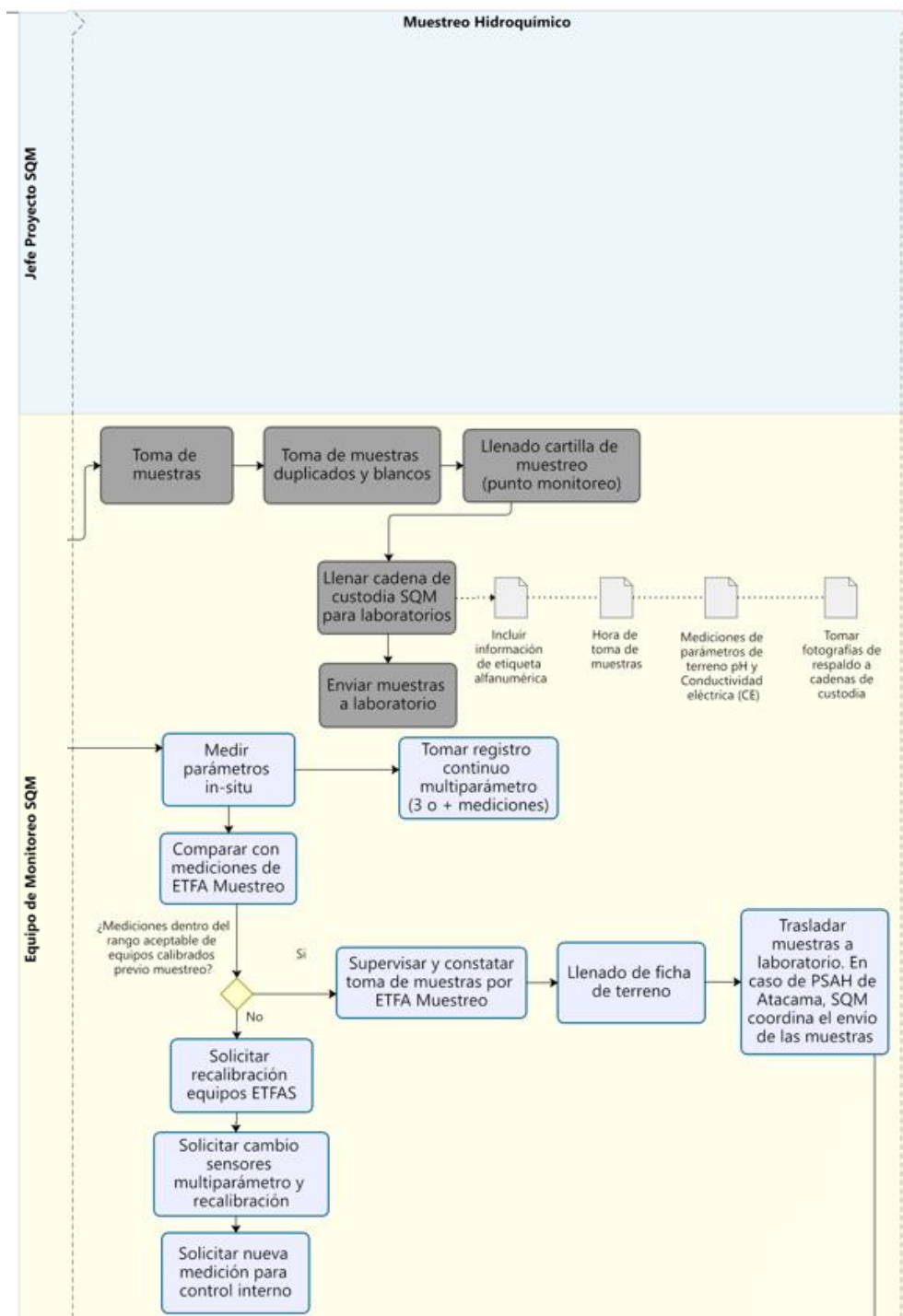


Figura 4-4: Extracto del flujo de actividades de aseguramiento calidad para la etapa de Muestreo Hidroquímico

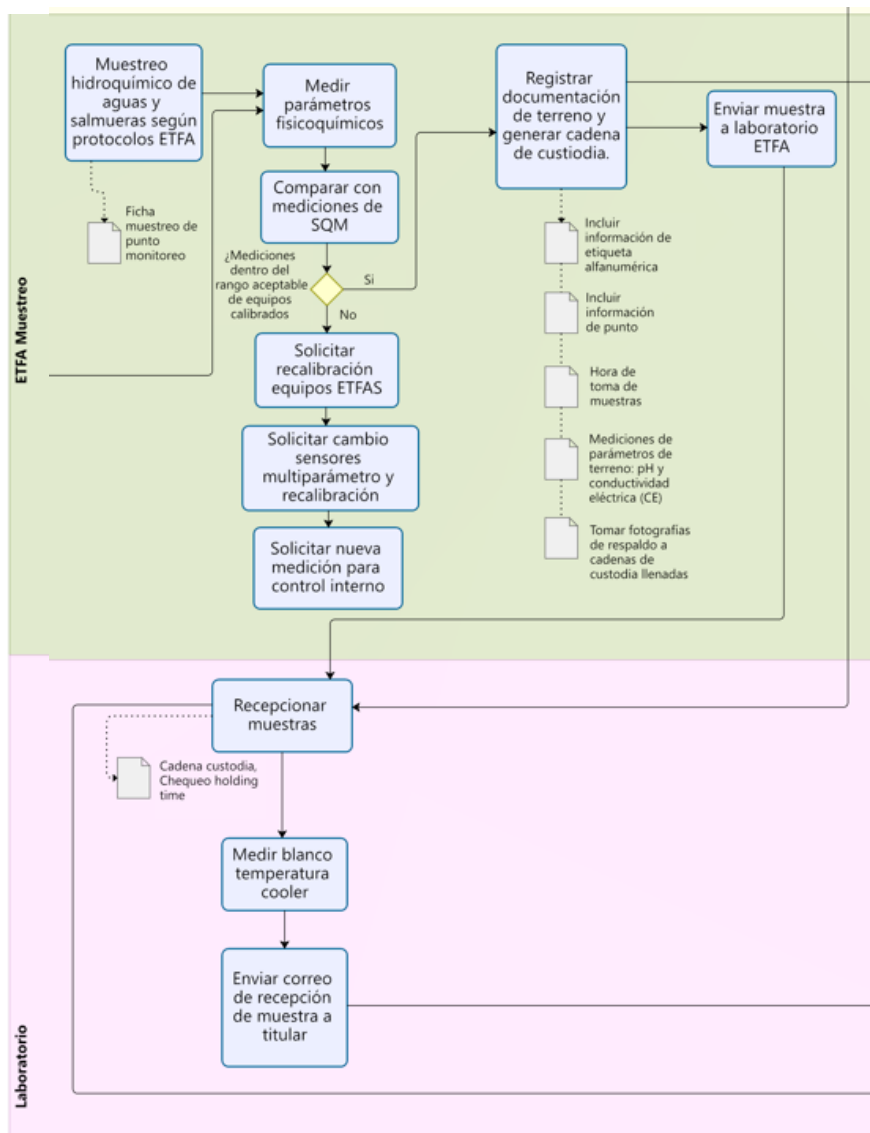


Figura 4-4: Extracto del flujo de actividades de aseguramiento calidad para la etapa de Muestreo Hidroquímico, continuación

4.2.1 SQM - Equipo de Monitoreo

En caso de realizar un monitoreo sin toma de muestras asociado al Plan de Seguimiento Ambiental Hidrogeológico, se debe realizar las siguientes tareas con la finalidad de controlar la calidad de los datos asociados.

- Medir parámetros in-situ para control interno de acuerdo al “Procedimiento Muestreo Físico Químico, Piezómetros y Pozos PSAH (I&C PTS/01)” (SQM. (2021). Considerar que los parámetros de terreno se miden tan pronto como la muestra de agua es recolectada in-situ.

- Comparar mediciones con ETFAs. Evaluar consistencia de registros in-situ propios con los registros in-situ de la ETFA. Se espera que las diferencias no superen 0,5 puntos en el pH, 1% en la densidad y 10% en Conductividad eléctrica. La forma de evaluación se detalla en el Nivel 2 de la Sección “Validación de Calidad de los Resultados Analíticos”.

En caso de datos diferentes se solicitará:

- a. Recalibración de equipos de terreno.
 - b. Reemplazo de sensores de sondas paramétricas.
 - c. Nueva medición de parámetros in-situ para control interno.
- Llenado de ficha de terreno.
 - Trasladar muestras a laboratorio: En caso de PSAH de Atacama, SQM coordina el envío de las muestras al laboratorio.

En caso de monitoreos ambientales internos, para los cuales no se requiere una ETFA-Muestreo para la toma de muestras y es posible que SQM deba tomar una muestra directamente, se deberá considerar los siguientes pasos:

- Realizar toma de muestras según procedimiento SQM.
- Muestreo de duplicados analítico (DUPP) y duplicados de terreno (DUPT), los cuales son insertados como muestras de control en los despachos (Figura 4-5). Estas muestras de control en los despachos tienen la finalidad de evaluar la precisión a partir del análisis de estas muestras duplicadas. En la figura adjunta se presenta las botellas de duplicados para el muestreo regular de las salmueras. Se reitera que esto es en caso de muestreos realizados por SQM.

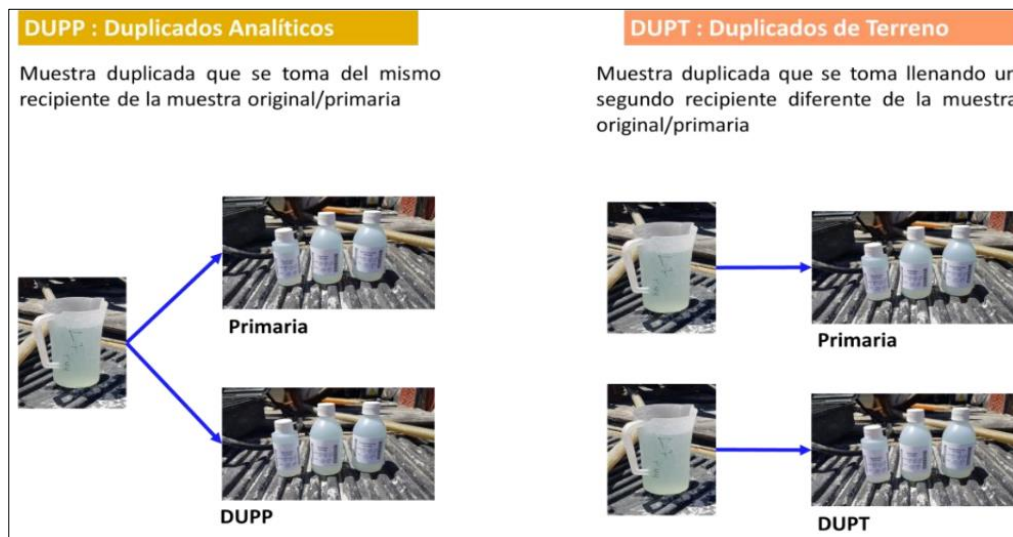


Figura 4-5: Diferencia de llenado de botellas entre tipos de duplicados de salmuera para el muestreo regular.

Fuente: SQM (2022)

- Llenado de cartilla de muestreo (documentación). Al momento de registrar estos valores indicar fecha, hora de muestreo y el nombre del monitor en la planilla de terreno
- Llenado de cadena de custodia para asegurar información que se entregará a laboratorio. La información que se debe agregar en ella es:
 - En el caso de monitoreo interno: Incluir información de etiqueta alfanumérica.
 - En el caso de monitoreo ETFA: Incluir información de punto.
 - Hora de toma de muestras.
 - Mediciones de parámetros de terreno: pH y conductividad eléctrica (CE).
 - Tomar fotografías de respaldo a cadenas de custodia llenadas.
- Trasladar muestras a laboratorio.

La Figura 4-6 presenta un ejemplo de cadena de custodia utilizada en el monitoreo operacional de SQM. En caso de monitoreo ambiental interno, donde SQM deba realizar la toma de muestra, se deberá diseñar una cadena de custodia apropiada para fines ambientales, con varias hojas de copias para la entrega de diversos laboratorios.

Implementación de cadena de custodia

1.- Recuerde adjuntar documento e indicar con un ticket este paso.

2.- Indicar mediante un ticket tipo de muestreo que envía

3.- Indicar al tipo de Muestreo que se despacha al laboratorio mediante un ticket en la casilla que corresponda

4.- Indicar el número exacto de muestras diferenciando las primarias de los diferentes tipos de duplicados

5.- Rellena Equipo QAQC: Indicar mediante un ticket los diferentes ítems de aseguramiento de calidad de todas las muestras que se están despachando

6.- Rellenar datos de registro de conformidad. Este documento debe ser firmado por ambas partes para que sea considerado aceptado

Formulario: CADENA DE CUSTODIA MUESTRAS DE SALMUEIRA

RECEPCIÓN DE MUESTRAS LABORATORIO QAQC

POSEE ANEXO "HOJA ETIQUETA DE MUESTRAS" ANUNTO

CAMPAÑA DE MUESTREO

REGULAR **SK-1000**

TIPO DE MUESTREO

MOP	NOF	BOMBEO	EXP	DES	PACKET

INFORMACIÓN DE MUESTRAS

NR0

DE MUESTRAS PRIMARIAS

DE MUESTRAS Duplicados DE PULPA

DE MUESTRAS Duplicados DE TERREDO

DE MUESTRAS TRIPLICADOS DE PULPA

DE MUESTRAS TRIPLICADOS DE TERREDO

OBSERVACIONES

ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

SI **NO**

¿LOS ENVASES VAN BIEN ETIQUETADOS?

¿LOS ENVASES VAN BIEN LLENADOS?

¿CADA MUESTRA CUENTA CON UN FRASCO PRIMARIO Y OTRO PARA DuplicADO?

¿EXISTEN INFORMACIONES ENTRE "HOJA DE ETIQUETAS DE MUESTRAS" Y ETIQUETAS DE MUESTRAS?

¿FRASCOS CUMPLEN CON ESTÁNDAR DE LLENADO?

REGISTRO DE CONFORMIDAD LABORATORIO

Fecha	Hora	Empleado por	Area	Firma	Recibido por	Area	Firma
1.	/	/	/			QAQC Salmueira	

Figura 4-6: Ejemplo de Cadena de Custodia de monitoreo interno SQM (operaciones)

4.2.2 ETFA Muestreo – Personal Monitoreo

- Muestreo hidroquímico de aguas y salmueras según protocolos ETFA.
- Medir parámetros físico-químicos in-situ. En caso de diferencias en las mediciones con respecto a lo medido por SQM se deberá repetir medición, recalibración y/o cambio de sondas.
- Registrar documentación de terreno de las muestras y generar cadena de custodia.
- Enviar muestra a laboratorio ETFA.

4.2.3 Laboratorio

- Recepcionar muestras y generar cadena de custodia junto con chequeo del holding time.
- Medir blanco temperatura cooler. (corresponde a botella de agua enviada por el laboratorio en cajas de muestreo para verificación de la temperatura al momento de recibir la muestra para análisis)
- Envío de correo de recepción de muestra a titular.

4.3 ASEGURAMIENTO DE CALIDAD POST MUESTREO

A continuación, se presentan las principales tareas que deben realizar los diferentes responsables en la etapa del post muestreo. Las actividades principales de esta subetapa se detallan a continuación en la Figura 4-7

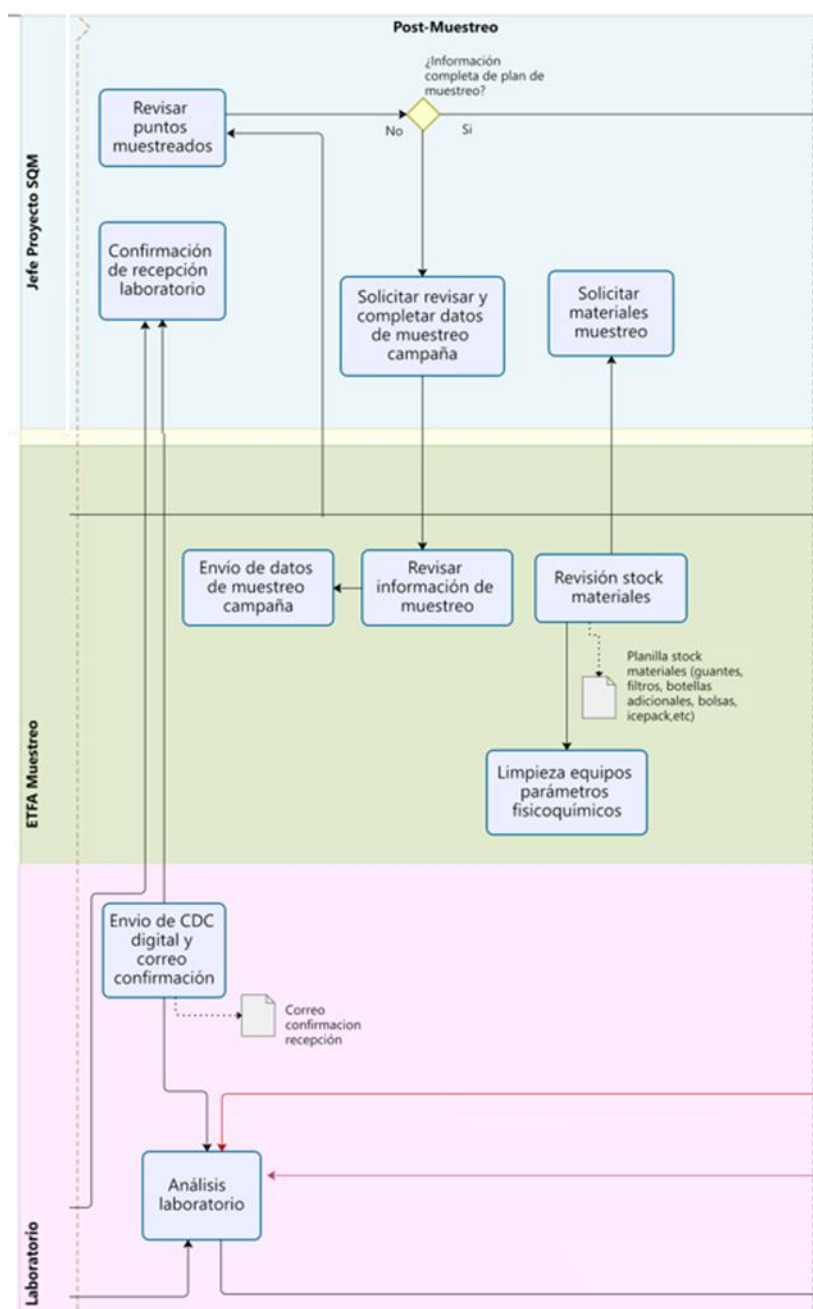


Figura 4-7: Extracto flujo de actividades de aseguramiento calidad para la etapa de post muestreo

4.3.1 *SQM- Jefe de proyectos*

- Revisión de puntos muestreados. Verificar que la información de plan de muestreo esté completa, en caso de no estarlo solicitar a equipo de monitoreo SQM revisar y completar la carpeta de muestreo de la campaña.
- Solicitar materiales de muestreo en base a la planilla de stock de materiales realizada por equipo de monitoreo SQM.
- Confirmación de recepción de muestras en laboratorio: Recibir el aviso de confirmación de recepción de las muestras por parte del laboratorio.

4.3.2 *ETFA – Personal monitoreo*

- Limpieza de equipos de parámetros físico-químicos.
- Revisar stock de materiales.
- Realizar planilla de stock de materiales como guantes, filtros, botellas adicionales, bolsas, icepack, etc.
- Envío de datos de campaña de muestreo.

4.3.3 *Laboratorio*

Las responsabilidades de laboratorio, luego de recepcionar las muestras, son:

- Envío de CDC digital y correo de confirmación.
- Realizar análisis a parámetros.
- Envío de resultados a SQM, según formato establecido previamente entre laboratorio y SQM
- Entrega de certificados: Resultados y QA/QC laboratorio.
- Realizar análisis con metodologías acreditadas. Verificando número muestras y parámetros.
- Si los resultados se encuentran fuera del límite superior de técnica analítica se deberá preparar la muestra en base a las características de la matriz. Aplicando los controles internos aprobados por cada ETFA: duplicados, blancos, estándares de referencia y curva de calibración de equipos.

4.4 VALIDACIÓN DE CALIDAD DE RESULTADOS ANALÍTICOS

El control de calidad propuesto para este protocolo contempla diferentes etapas de revisión y validación, esto con el objetivo de asegurar los resultados analíticos posteriores. Este apartado detalla los procedimientos del flujograma entregado (Figura 4-1), el cual divide el proceso de control de calidad en cuatro instancias según sus responsables, y, las cuales consideran todo el ciclo de generación de los datos desde terreno hasta la obtención de los resultados por parte del laboratorio, para su posterior procesamiento. Las actividades principales de esta subetapa se detallan a continuación.

- 1) Preparación de monitoreo
- 2) Muestreo hidroquímicos
- 3) Post-muestreo
- 4) Control de calidad

4.4.1 Revisión y Respaldo de Información de Terreno

Una vez finalizado el terreno, se procede a respaldar toda la información generada en una carpeta digital específica para las campañas de monitoreo, en continuidad con los respaldos de campañas previas. En esta carpeta se debe respaldar toda la información que permita analizar la calidad de los resultados de las muestras de aguas y salmueras, así como la documentación generada durante el proceso. La Figura 4-8 presenta un desglose tentativo de la carpeta.

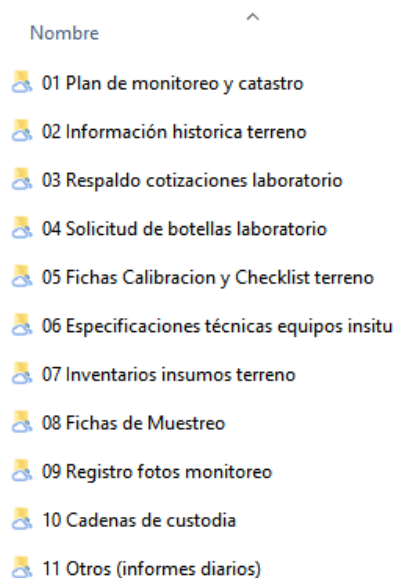


Figura 4-8: Esquema de carpeta de respaldo de información de monitoreos como ejemplo

Se agregará un archivo “Readme” con la descripción de cada una de las carpetas, especificado en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1: Composición de carpeta de monitoreo

N°	Carpeta	Descripción	Responsable
1	Plan de monitoreo y catastro	Planificación de puntos a monitorear y parámetros requeridos. Así como el plan de recorrido de las rutas a seguir y plan de comunicaciones.	Jefe de Proyectos de SQM
2	Información histórica terreno	Planilla con los puntos del plan de monitoreo y concentraciones de los parámetros de terreno y de interés de los últimos 3 monitoreos para consulta del personal que realiza el muestreo (interno para SQM). Esto permite evaluar si los equipos de terreno se encuentran en rango o si existiese un registro anómalo en terreno. Actualizar oportunamente para cada muestreo.	Especialista SQM validador
3	Respaldo cotización laboratorio	La cotización debería indicar parámetros y los métodos solicitados para el análisis de las muestras. Esta información es importante para la etapa de validación de la integridad de la información	Jefe de Proyectos de SQM
4	Solicitud de botellas laboratorio	Respaldo de la cantidad de botellas y parámetros solicitados	Jefe de Proyectos de SQM
5	Fichas calibración equipos y Checklist	Ficha calibración de equipos de terreno de SQM Checklist de etiquetas y revisión envases	Equipo de Monitoreo de SQM
6	Especificación técnicas equipos de terreno	Manuales de uso y especificaciones técnicas	Equipo de Monitoreo de SQM
7	Inventario de insumos terreno	Planilla con stock de materiales previo a terreno (guantes, botellas, filtros, jeringas, icepack, sondas repuesto, etc)	Equipo de Monitoreo de SQM
		Solicitud de compra de materiales	Jefe de Proyectos de SQM
8	Fichas de muestreo	Cartilla digital de punto de muestreo Traspaso a Excel de información de terreno (Homogenizar nombres y analitos)	Equipo de Monitoreo de SQM
9	Registro fotográfico muestreo	Fotografías del monitoreo por punto: <ul style="list-style-type: none"> • Personas participando en actividades de muestreo • Entorno y condiciones del punto de muestreo • Color y calidad de agua • Set de botellas recolectadas • Hallazgos o anomalías detectadas 	Equipo de Monitoreo de SQM
10	Cadena de custodia	Cadena de custodia para laboratorios Registro fotográfico de coolers enviados Recepción de muestras laboratorio	ETFA Muestreo
11	Otros	Correo/Memo de actividades diarias	Equipo de Monitoreo de SQM

4.4.2 Validación de datos químicos

El aseguramiento de la calidad de los resultados analíticos se compone por 5 niveles o subetapas, los cuales permite identificar la coherencia e integridad de la información de terreno y laboratorio, revisar los controles de calidad realizados por el laboratorio, evaluar los resultados de las mediciones realizadas en terreno; y finalmente, el control de calidad de terreno (contramuestra, duplicados y blancos) y controles adicionales como el error del balance iónico, balance de masa, comparación de elementos totales versus elementos disueltos. Una vez validada la información de terreno y laboratorio, se podrán utilizar en los análisis hidroquímicos que forman parte de los reportes internos y/o autoridad.

Los 5 niveles de validación corresponden a:

- Nivel 1: Integridad de datos previo a análisis
- Nivel 2: Control de parámetros de campo
- Nivel 3: Control resultados de calidad de laboratorio
- Nivel 4: Control de calidad de datos químicos
- Nivel 5: Detección outliers

Cada una de las etapas que comprende la validación de los datos químicos (Figura 4-9) contempla la generación de la documentación que respalda los procesos y chequeos que realizan los diferentes actores. Entre ellos se encuentran las fichas de calibración de equipos, fichas de muestreo de cada punto de monitoreo, check-list equipos, cadenas de custodia, holding time, recepción de muestras, informes de terreno, certificados de resultados, entre otros.

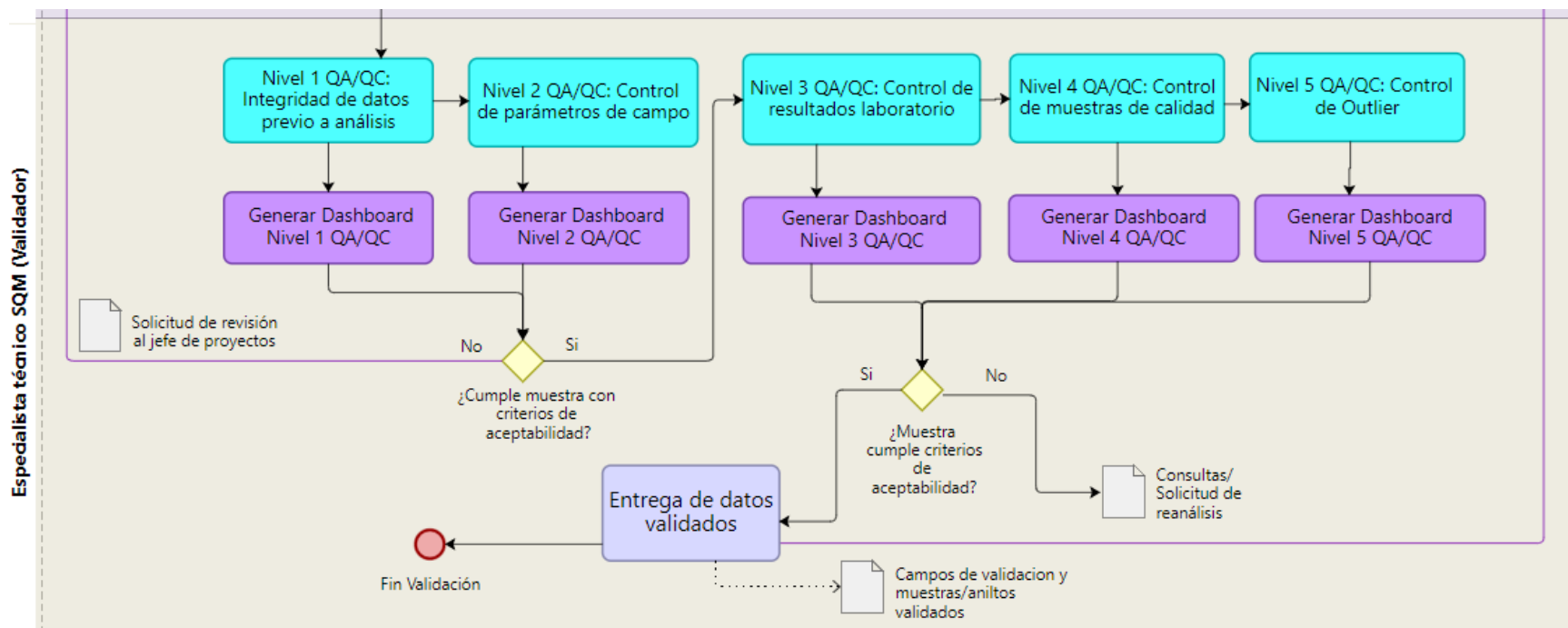


Figura 4-9: Proceso de validación de la información química, extracto de Figura 4-1

4.4.2.1 Nivel 1: Integridad de datos previo a análisis

Esta etapa considera la verificación de la información ingresada a la base de datos. Esta tarea la realiza el especialista técnico validador de SQM. Toda la información generada del monitoreo, tanto de terreno como los certificados de laboratorios, será ingresada íntegramente en la base de datos sin convertir unidades y/o parámetros. Posteriormente, a través de campos calculados, se realizarán una serie de conversiones y/o homologaciones para los siguientes niveles de evaluación de la calidad de los datos químicos.

Antes de utilizar los datos para los análisis determinados, es preciso asegurarse que sean correctos, para eso se deben cumplir los siguientes criterios, los cuales también han sido detallados en la Tabla 4-4.

- Verificar que los análisis solicitados y los entregados por los laboratorios sean los mismos.
- Cumplir con un mínimo de 4 cationes y aniones para asegurar el cálculo del EBI.
 - Cationes: calcio, magnesio, potasio y sodio
 - Aniones: alcalinidad total, sulfato, cloruro y nitrato
 - Cationes adicionales: litio, boro
- Comparar el rango de tiempo entre la toma de muestra y los análisis de laboratorio, verificación del holding time. Para esto se debe integrar a la base de datos la fecha de recepción de las muestras y de análisis de resultados, junto con los holding time para cada laboratorio.
- Revisar los límites de detección y límites máximos de la técnica analítica: se debe comprobar que el valor del límite de detección corresponda a los límites indicados en la cotización (por ende, en los análisis a implementar) y que el valor sea consecuente con las mediciones históricas. Por otra parte, se debe revisar que los valores no excedan los límites máximos de las técnicas analíticas utilizadas.
- Conversión de parámetros similares: en la base de datos existente ([ExtractoAnálisisGeoquimicos_marzo2023.hyper](#); variable “nombre analito”) existe una serie de parámetros que representan a una misma variable, por lo tanto, hay que unificarlas previo al ingreso a la base de datos. Los parámetros identificados que están repetidos corresponden:
 - Nitrato o nitrógeno nitrato
 - Fosfato o fósforo en fosfato
 - Alcalinidad bicarbonato o bicarbonato
 - Alcalinidad carbonato o carbonato
 - Alcalinidad total
 - Bario o bario total
 - Boro o ácido bórico

Para la conversión de estas variables, se utilizará el peso atómico y molecular correspondiente para su equivalencia. La Tabla 4-2 y Tabla 4-3 presenta las relaciones y factores de conversión utilizados por Hidrodbdes para la conversión a miliequivalentes para el cálculo del EBI.

- Conversión de unidades de un mismo analito: se debe asegurar utilizar la misma unidad de medida para todos los parámetros y así asegurar resultados fidedignos.
 - Cationes medidos en ppm convertirlos a mg/l, considerando la densidad. Los analitos que actualmente presentan diferentes unidades corresponden a Aluminio, Arsénico, Boro, Cadmio, Calcio, Cloruro, Cobalto, Cobre, Cromo, Hierro, Litio, Magnesio, Manganeseo, Níquel, Nitrato, Oxígeno disuelto, Plomo, Potasio, Sodio, Sulfato y Zinc.
 - Densidad medidos en mg/l convertirla a g/L.

Tabla 4-2: Conversión de cationes para el cálculo de error de balance iónico

Cationes totales	Cationes disueltos	Factor (A multiplicar por concentración en mg/L)	Resultado (meq/L)
Arsénico Total (mg/L)	Arsénico Disuelto	0,040042712	Arsénico Disuelto * 0,0400427122263748
Calcio Total (mg/L)	Calcio Disuelto	0,049912653	Calcio Disuelto * 0,0499126528574994
Hierro Total (mg/L)	Hierro Disuelto	0,035816619	Hierro Disuelto * 0,0358166189111748
Manganeseo Total (mg/L)	Manganeseo Disuelto	0,036404674	Manganeseo Disuelto * 0,0364046743601878
Magnesio Total (mg/L)	Magnesio Disuelto	0,082304527	Magnesio Disuelto * 0,0823045267489712
Potasio Total (mg/L)	Potasio Disuelto	0,02558199	Potasio Disuelto * 0,0255819902788437
Zinc Total (mg/L)	Zinc Disuelto	0,030627871	Zinc Disuelto * 0,0306278713629403
Sodio Total (mg/L)	Sodio Disuelto	0,043499065	Sodio Disuelto * 0,0434990647701074
Boro Total (mg/L)	Boro Disuelto	0,277495144	Boro Disuelto * 0,277495143834983
Borato (BO ₃) (mg/L)	Borato Disuelto	0,051011733	Borato Disuelto * 0,0510117326985207
Litio TOTAL (mg/L)	Litio Disuelto	0,144071459	Li Disuelto * 0,144071459443884
Estroncio Total (mg/L)	Estroncio Disuelto	0,022825839	Estroncio Disuelto * 0,0228258388495777

Fuente: Hidrodbdes

Tabla 4-3: Conversión de aniones para el cálculo de error de balance iónico

Aniones	Factor (A multiplicar por concentración en mg/L)	Resultado (meq/L)
Alcalinidad Total (mg/L)	0,02	Alcalinidad Total (mg/L) * 0,02
HCO ₃ (mg/L)	0,016393443	HCO ₃ (mg/L) * 0,0163934426229508
CO ₃ (mg/L)	0,033333333	CO ₃ (mg/L) * 0,0333333333333333
Nitrógeno nitrato (mg/L)	0,071428571	Nitrógeno nitrato (mg/L) * 0,0714285714285714
NO ₃ (mg/L)	0,016129032	NO ₃ (mg/L) * 0,0161290322580645
Sulfato (mg/L)	0,020833333	Sulfato (mg/L) * 0,0208333333333333
Cloruro (mg/L)	0,028208745	Cloruro (mg/L) * 0,0282087447108604

Fuente: Hidrodbdes

Resumen de Criterios de Aceptabilidad Nivel 1

Tabla 4-4: Criterios de evaluación Nivel 1 Integridad de los datos

Ítem	Variable	Dimensión	Criterio aceptabilidad	Resultado QC
Muestras solicitadas y analizadas	Número de muestras totales por campaña Número de muestras analizadas	Campaña de monitoreo	Número de puntos monitoreo analizados es igual a puntos monitoreo enviados	Indicador
Cationes y aniones	Aniones: Alcalinidad total, NO ₃ , SO ₄ , Cl (Borato) Cationes: Ca, Mg, K, Na (Fe, Mn, Zn, B, Li, Sr, As)	Muestra	Si todos los cationes y aniones para EBI han sido analizados se considera aceptable	Indicador
Holding time	Fecha de toma de muestra Fecha de análisis para cada analito	Analito para cada muestra	Si el tiempo entre la toma de muestra y análisis de resultados es menor al holding time para un analito se considera aceptable	Indicador
Valores nulos	Todos los analitos	Analito para cada muestra	Se verifica si existe valores nulos, en caso de existir revisar certificado	Indicador
Valores ceros	Todos los analitos	Analito para cada muestra	Se verifica si existen variables con valores 0, en caso de existir revisar certificado	Indicador
Conversión de parámetros	NO ₃ ⁻ y N- NO ₃ ⁻ PO ₄ ³⁻ y P- PO ₄ ³⁻ Alc.Total, HCO ₃ , CO ₃	Analito para cada muestra	Variable unificada con la información duplicada de parámetros similares	Variable transformada
Límites de detección y límite máximo	Todos los analitos	Analito para cada muestra	Verificar valor de límite de detección sea consecuente con mediciones anteriores y similares a los de la cotización laboratorio	Indicador
Técnicas analíticas utilizadas	Todos los analitos	Analito para cada muestra	Si las técnicas analíticas utilizadas corresponden a las técnicas analíticas solicitadas por SQM.	Indicador

Fuente: Elaboración propia

4.4.2.2 Nivel 2: Control de parámetros de campo (ETFA Muestreo vs SQM)

En esta etapa se evalúan los resultados de las mediciones de terreno por parte de SQM y la ETFA de Muestreo. Esta revisión corresponde a un chequeo de lo realizado en terreno, ya que en caso de diferencias entre las mediciones de SQM y la ETFA - Muestreo, se debe solicitar a la ETFA de Muestreo:

- Recalibración de equipos de terreno.
- Remplazo de sensores de sondas paramétricas.
- Nueva medición de parámetros in-situ para control interno.

A continuación, se presentan los métodos estadísticos utilizados para comparar los valores.

Mediciones de conductividad eléctrica y temperatura de ETFA versus SQM

Las mediciones duplicadas en terreno y SQM tienen como objetivo determinar la precisión del muestreo. Los parámetros analizados corresponden a conductividad eléctrica, el pH y temperatura.

La precisión se analiza calculando el Error Relativo (ER), variación entre el parámetro medido en terreno y analizado en laboratorio para cada par de resultados para el mismo parámetro. La diferencia absoluta expresada como porcentaje se calcula utilizando la Ecuación 1

$$ER = \frac{abs(X_1 - X_2)}{\left(\frac{X_1 + X_2}{2}\right)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

X_1 : parámetro físico químico medido en terreno.

X_2 : parámetro físico químico analizado en laboratorio.

El criterio de aceptabilidad para el caso de conductividad eléctrica y temperatura corresponde a resultados de ER menor a 10% (SQM, 2022).

Mediciones de pH de ETFA versus SQM

Para el caso de pH se utiliza la diferencia en los duplicados, dado que representan el logaritmo de la concentración y el promedio (denominador) no sería adecuado.

$$\text{Diferencia pH} = abs(X_1 - X_2) \quad \text{Ecuación 2}$$

El criterio de aceptabilidad para comparación pH corresponde a diferencia menor que 0,5. Si la diferencia es mayor que 0,5 se debe evaluar posibles cambios que afectan el pH (especiación, adsorción, etc), ya que se debe recordar que es una medida en escala logarítmica, y puede representar una desviación considerable.

Resumen de criterios de aceptabilidad Nivel 2

Tabla 4-5: Criterios de evaluación Nivel 2 Integridad de los datos

Ítem	Variable	Dimensión	Criterio aceptabilidad	Resultado QC
Diferencia relativa porcentual	Conductividad Temperatura	Medición SQM y ETFA Muestreo	< 10%	Gráfico medidos SQM vs ETFA Muestreo Tabla No validados Indicador
	pH	Medición SQM y ETFA Muestreo	< 0,5	

Fuente: Elaboración propia

4.4.2.3 Nivel 3: Control resultados de calidad de laboratorio

El objetivo de esta etapa es verificar los resultados reportados por el laboratorio con respecto al balance iónico y la comparación de los parámetros físico-químicos medidos en terreno y laboratorio. Si bien los laboratorios realizan una serie de medidas de control para asegurar la exactitud y precisión, generalmente lo reportado en los certificados indican el cumplimiento de dichos criterios. Para evaluar si la muestra se encuentra equilibrada, se les solicitará analizar los analitos principales para el cálculo del error del balance iónico. En caso de que el error del balance iónico (EBI) sea mayor que 10% se solicitará su reanálisis.

A continuación, se detallan los análisis y chequeos que se les solicitará a los laboratorios, los cuales se basan en el Standard Method: SM 1030 E (SM, 2020). Los parámetros de laboratorio que serán analizados serán:

- Parámetros físico-químicos: pH, conductividad eléctrica y densidad.
- Error de balance iónico reportado por laboratorio (a partir de monitoreos del 2023)

Mediciones de terreno versus laboratorio

Los parámetros físico-químicos medidos en terreno por la ETFA Muestreo serán comparados con los valores reportados por el laboratorio. El criterio de aceptabilidad, basado en el error relativo (Ecuación 1), para la conductividad eléctrica es de 10% y para la densidad es 1%. Para pH, se considera la diferencia pH menor que 1 (Ecuación 2).

Error de balance iónico reportado por laboratorio

Como una medida de control adicional, se ha solicitado a los laboratorios reportar el error del balance iónico (EBI) con el objetivo de optimizar el reanálisis de una muestra si es que EBI no cumple con el criterio de aceptabilidad, generalmente del 10%.

Según la “Guía para el envío de datos de seguimiento ambiental del componente agua, para su carga en el sistema de seguimiento ambiental (SSA, 2020)”, el cálculo del EBI para las aguas superficiales y

subterráneas debe considerar la formula reconocida por Standard Method: SM 1030 E. El balance iónico indica si existe un equilibrio entre cationes y aniones de la muestra de agua (Ecuación 4). En una muestra de agua, la cantidad de iones con carga positiva en solución (cationes) debe equilibrar la cantidad de iones con carga negativa (aniones). Esta comprobación debería arrojar un valor de 0% si los cationes y aniones están perfectamente equilibrados, aunque se acepta que valores entre $\pm 10\%$ son satisfactorios para esta prueba. Para la validación de los datos se utilizará como límite un EBI inferior o igual al 10%. Los cationes y aniones generalmente utilizados en el EBI se listan en la Tabla 4-6.

$$EBI(\%) = 100 \frac{\sum \text{cationes} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) - \sum \text{aniones} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right)}{\sum \text{cationes} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) + \sum \text{aniones} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Se recomienda que el cálculo del error del balance iónico sea determinado principalmente en base a las especies iónicas naturalmente en solución, en lugar de utilizar las especies totales.

Tabla 4-6: Cationes y aniones principales y adicionales para el cálculo de balance iónico

Tipo	Cationes	Aniones
Principales	Calcio	Alcalinidad Total / Bicarbonato / Carbonatos
	Magnesio	Nitrato
	Potasio	Sulfato
	Sodio	Cloruro
Adicionales	Arsénico	Borato
	Hierro	
	Manganeso	
	Zinc	
	Boro	
	Litio	
	Estroncio	

Fuente: Elaboración propia

Resumen de criterios de aceptabilidad Nivel 3

Tabla 4-7: Criterios de evaluación Nivel 3 Integridad de los datos

Ítem	Variable	Dimensión	Criterio aceptabilidad	Control QC
Diferencia relativa porcentual	Conductividad	Medición Lab y ETFA Muestreo	< 20%	Gráficos medidos Lab vs ETFA Muestreo Tabla No validados Indicador
	Densidad	Medición Lab y ETFA Muestreo	<1%	
	pH	Medición Lab y ETFA Muestreo	< 0,5	
Error de Balance Iónico (reportado por laboratorio)	Aniones: Alcalinidad total, NO ₃ , SO ₄ , Cl (Borato) Cationes: Ca, Mg, K, Na (Fe, Mn, Zn, B, Li, Sr, As)	Muestra	< 10%	Serie tiempo EBI Tabla No validados

Fuente: Elaboración propia

Nivel 4: Control de Calidad de Datos Químicos

En la Tabla 4-8, se entregan estándares para el control de parámetros de terreno. Entre ellos duplicados de terreno y los balances iónicos.

Consistencia balance de masa

Se verificará que el contenido de sólidos disueltos totales junto con los sólidos suspendidos es menor que el contenido de sólidos totales. El criterio de aceptabilidad se define como:

$$\frac{(SDT + SS - ST)}{ST} > \pm 20\% \quad \text{Ecuación 4}$$

Comparación de metales totales y disueltos

Primero se verificará que metales totales deben ser mayor que disueltos. A continuación, se verificará la diferencia porcentual relativa para cada muestra y el número de fallos según laboratorio, ocupando el error relativo (Ecuación 1) y gráficos scatterplot. El criterio de aceptabilidad es de ER menor que 20%.

Balance Iónico calculado por SQM

Se calculará el error del balance iónico con los valores de los certificados para comparar los resultados obtenidos por el laboratorio. Para esto, se consideran 6 cationes (calcio, magnesio, potasio, sodio, litio y boro) y 4 aniones (sulfato, nitrato, alcalinidad y cloruros). Se calcula el balance iónico con cationes totales (EBI total) y cationes disueltos (EBI disuelto). El criterio de aceptabilidad es de 10%.

Duplicados de terreno

Utilizando los duplicados de campo, se verificará la diferencia porcentual relativa para cada muestra (Ecuación 1) y el número de fallos según laboratorio, a través del método Hipérbola.

Método hipérbola

Este método de validación es utilizado para validar muestras operacionales. Las concentraciones duplicadas de un analito se analizan mediante la ecuación cuadrática de una hipérbola según la siguiente ecuación:

$$y = \sqrt{m^2 + x^2 + b^2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Para $x, y \geq 0$, donde y es $\max[y_1, y_2]$, x es $\min[x_1, x_2]$, m es la pendiente de la asíntota, y b el valor del intercepto con el eje y . La hipérbola definida de este modo es considerada como el límite de aceptación de los pares de duplicados, el cual es representado en un gráfico máximo versus mínimo (Max-Min). En el gráfico Max-Min se plotea el valor máximo del par original-duplicado (en el eje y) contra el valor mínimo del par (en el eje x), y fue sugerido por Scott Long (2005), basándose en el hecho de que el parámetro utilizado para evaluar cuantitativamente la precisión es siempre un valor positivo, según la

ecuación del ER, por lo que no resulta relevante conocer cuál de los valores es el original y cuál el duplicado.

Los valores de m para los duplicados de terreno y analítico son establecidos como 1,22 y 1,11, respectivamente, y corresponden a errores relativos (ER) límite de 20% y 10%, respectivamente.

Tratándose de análisis para Ca, K, Li, Mg y SO_4 , el parámetro b se calcula multiplicando el límite práctico de detección (LPD) por un factor empírico; estos factores son 5 y 3, para duplicados de terreno y duplicados analíticos, respectivamente. En caso de que el LPD no pueda ser determinado, se utiliza en su lugar el límite de detección (LD) reportado por el laboratorio.

Finalmente, se preparan los gráficos Max-Min, y se determina las Tasas de Errores (TEs) correspondientes a cada analito evaluado. La tasa de pares fallidos o tasa de errores (TE) se define como la relación entre el número de pares fallidos (aquellos que caen fuera del área delimitada por la hipérbola y la línea $y=x$), y el número total de muestras (Figura 4-10). Una TE máxima de 10% es convencionalmente considerada como aceptable para los dos tipos de duplicados.

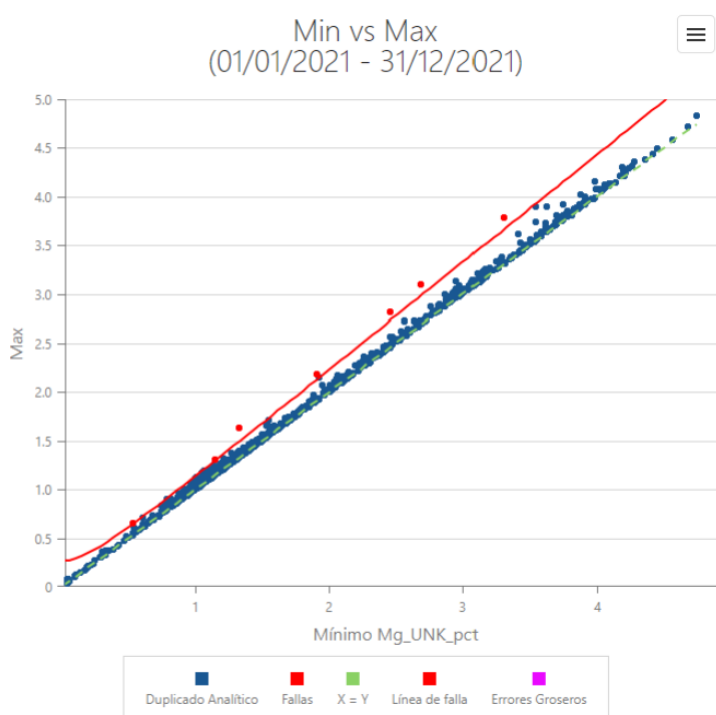


Figura 4-10: Grafico máximo versus mínimo para estimación de tasas de errores

Fuente: SQM (2022)

Blancos de terreno

El objetivo de este análisis es identificar si existió durante el muestreo o laboratorio contaminación cruzada. Para esto los resultados de las muestras blancos se comparan con 5 veces el límite de detección. Si excede este umbral, se debe investigar cómo fue tomada la muestra y posibles causas de contaminación. Para evitar problemas en los siguientes monitoreos, se notificará a la ETFA Muestreo al respecto y se solicitará un plan de acción para evitar contaminación cruzada. Aspectos que pueden ser mejorados, se debe considerar la limpieza de los instrumentos, ambientación de los envases, etc.

Comparación entre laboratorios

Se evaluará los pares de analitos de interés (B, Li, entre otros) que sean medidos por más un laboratorio. se verificará la diferencia porcentual relativa para cada muestra y el número de fallos según laboratorio, ocupando la Ecuación 1, 2 y 3.

Consistencia alcalinidad y pH

Se verificará que muestras con pH ácido (<4,5) no presenten valores de alcalinidad o bicarbonatos.

Resumen de Criterios de Aceptabilidad Nivel 4

Tabla 4-8: Criterios de evaluación Nivel 4 Calidad de datos químicos

Ítem	Variables	Dimensión	Criterio aceptabilidad	Control QC
Balance de masa	STD, SS y ST	Muestra	BM< 20%	Indicador
Comparación metales totales y disueltos	Cationes	Muestra	Cationes totales > cationes disueltos	Cationes totales vs disueltos
	Cationes	Muestra	ER< 20%	ER versus fecha/laboratorio totales vs disuelto
EBI	Aniones: Alcalinidad total, NO ₃ , SO ₄ , Cl (Borato) Cationes: Ca, Mg, K, Na (Fe, Mn, Zn, B, Li, Sr, As)	Muestra	EBI< 10%	Serie de tiempo EBI Detección de puntos con excedencia Evaluación Aniones vs Cationes
Duplicados de terreno	Analitos	Duplicados de terreno	ER< 20%	ER versus fecha/laboratorio
	Analitos	Pares de duplicado campaña	Método hipérbola < 10% y 20%	Gráfico Max vs Min Indicador
	Analitos	Pares de duplicado totales analizados por un laboratorio	Tasa de pares fallidos <10%	Gráfico de barra n° de fallos por lab y campaña Indicador
Blancos de terreno	Analitos	Blanco terreno	< 5*LD	Concentración vs fecha
Comparación entre laboratorios	Analitos de interés (Li, B)	Par de duplicados terreno	ER< 20%	ER versus fecha/laboratorio
Consistencia alcalinidad y pH	Alcalinidad, bicarbonato, carbonato	Muestra	Sin alcalinidad si pH <4.5	Indicador

Fuente: Elaboración propia

4.4.2.4 Nivel 5: Detección Outliers

La detección de valores extremos o atípicos es una de las tareas principales en el análisis de datos ambientales. La búsqueda de valores extremos o “outliers”, generalmente, se basa sobre la ubicación y dispersión de los datos de cada estación. Cuanto más alto el resultado de una muestra, mayor es la distancia de la observación desde la ubicación central de todas las observaciones; los valores extremos, por lo tanto, típicamente tienen grandes distancias. La definición de un valor atípico límite o umbral, que divide los datos de fondo de los valores atípicos, ha recibido mucha atención en la literatura geoquímica. Estos valores extremos podrían dar cuenta de posible variación natural, contaminación antropogénica, problemas durante el muestreo o problemas durante el análisis en el laboratorio.

Para efecto del análisis de los datos ambientales de las aguas de SQM se considerarán los siguientes aspectos.

Rango

la extensión de los valores puede ser analizado por el rango de los datos. El rango se define como la diferencia entre el máximo y mínimo valor de un analito (Ecuación 6). Esta medida es extremadamente sensible a los datos extremos, por lo tanto, no es un descriptor muy usado para definir variaciones en datos geoquímicos. Para esto se utiliza el rango intercuartil (IQR en inglés), en el cual se calcula el 3^{er} y 1^{er} cuartil y representa el 50% de la información central (Ecuación 7). Para alcanzar conformidad con una distribución normal subyacente, se debe utilizar el factor 0,7413.

$$Rango = Max - Min \quad \text{Ecuación 6}$$

$$IQR = 0,7413 * (Q_3 - Q_1) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde: Q_3 y Q_1 corresponden al 3^{er} y 1^{er} cuartil, respectivamente

Desviación estándar (método paramétrico)

La desviación estándar (DE) considera (al igual que el promedio) cada punto de datos individual: se calcula el promedio de las desviaciones al cuadrado de los valores individuales con respecto a la media aritmética. Esto describe la dispersión promedio (n se reemplaza por $n - 1$ para corregir la media estimada) de los datos alrededor del valor central. Para informar la medida en las unidades de datos originales, la raíz cuadrada de los resultados se define como la DE:

$$DE = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - promedio)^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde X_i representa cada concentración para un analito dado

Al calcular la desviación estándar para datos reales, el problema nuevamente es que cada valor de datos tiene el mismo peso. Si los datos están sesgados y/o hay valores extremos, no solo el promedio estará sesgado, pero DE estará aún más sesgado (porque las desviaciones al cuadrado se utilizan para estimarlo). Debido a este hecho, la DE nunca debe calcularse para datos sin un control previo de la distribución. Si los datos no muestran una distribución simétrica, es más prudente no estimar y proporcionar una DE.

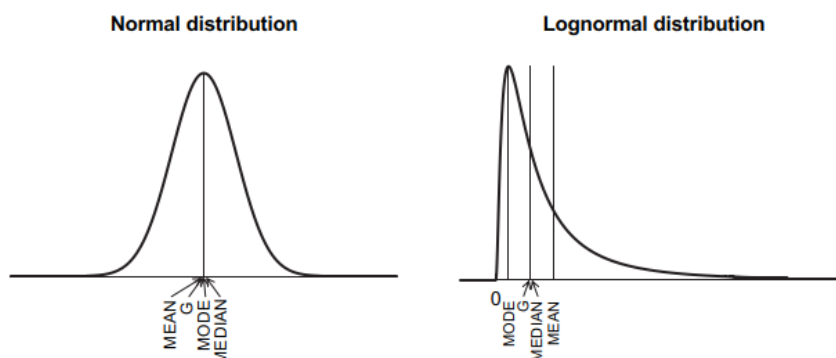


Figura 4-11: Diferentes distribuciones estadísticas de datos (normal y lognormal) y la ubicación de 4 medidas de valores centrales

Fuente: Reimann (2008)

La definición de outliers univariable general considera como todo valor que supera **promedio \pm 2 DE**. Para la utilización de este umbral se requiere que la concentración de un analito en el agua siga una distribución normal o simetría. En general, sobre todo para cationes en el agua, esto no es el caso.

Desviación absoluta mediana (método no-paramétrico)

el equivalente robusto de la DE es la desviación absoluta mediana, DAM. también es una medida de la desviación media del valor central. A diferencia de la DE, para el cálculo de la DAM la mediana se toma como valor central. Las desviaciones absolutas se calculan y su media estimada con su mediana. A diferencia de la desviación estándar (DE), y al igual que la basada en IQR estimación de la dispersión, no es necesario sacar la raíz cuadrada, porque la DAM ya está en la misma unidad que los datos. La mediana de las desviaciones absolutas proporciona un valor que nuevamente tiene que ser multiplicado por una constante para que se ajuste a la distribución subyacente, para proporcionar la DAM. Para la distribución normal la constante es 1.4826.

$$DAM = 1,4826 * mediana_i * (|Mediana - x_i|) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde X_i representa cada concentración para un analito dado

La definición de outliers univariable clásica definida como **promedio \pm 2 DE** puede ser reemplazada por **mediana \pm 2 DAM**, pero la distribución de los datos debe ser evaluada previamente incluso se utiliza métodos no paramétricos o robustos. Esto conlleva a la transformación de la distribución de los datos.

Resumen de Criterios de Aceptabilidad Nivel 5

Tabla 4-9: Criterios de evaluación Nivel 5 detección outliers

Ítem	Variables	Dimensión	Criterio aceptabilidad	Herramientas Gráficas
Series de tiempo	Analito	Punto de monitoreo	Promedio \pm 2 DE Mediana \pm 2 DAM	Series de tiempo con umbrales
Detección outlier univariable	Analito	Punto de muestreo	< Rango intercuartil <Percentil 98	Boxplot de muestras campañas Probabilidad acumulativa

Fuente: Elaboración propia

4.4.3 Resumen del proceso de validación y clasificación de las muestras

Luego de realizar los diferentes niveles de control establecidos, se realizará un informe con los hallazgos encontrados y se incluirá una variable adicional que indique el estado de validación para cada analito de cada muestra evaluada. A continuación, se detallan las responsabilidades para el término del proceso de validación.

SQM-Especialista técnico (validador)

- En caso de que algún criterio de aceptabilidad no sea cumplido, deberá revisar la información base, tanto de terreno como de laboratorio para descartar un mal traspaso de la información (errores de tipeo, etc).
- Completar el reporte de hallazgos de validación de datos de laboratorio, datos químicos y detección de outliers. Este reporte se basará en el dashboard de validación generado en Tableau. Para esto, los controles del Nivel 3 a Nivel 5 se han clasificado según la importancia en la calidad de los datos y la confiabilidad para subsecuentes análisis (Tabla 4-10), en:
 - Controles críticos: corresponden al balance de masa, comparación de metales totales vs. Disuelto y error de balance iónico. En caso de incumplimiento se debe solicitar el reanálisis de las muestras identificadas, independiente del analito que sea.
 - Controles moderados: corresponden al resto de evaluaciones realizadas en el Nivel 3 a Nivel 5. En caso de muestras con incumplimiento y que no hayan sido identificadas en los controles críticos, se debe solicitar un chequeo con el laboratorio. En caso de que, se identifique que una muestra incumple en varios o todos los criterios de esta clasificación, también podría ser solicitado el reanálisis de la muestra.

- Una vez chequeado con el laboratorio o hecho el reanálisis, se deberá realizar nuevamente la validación de los datos. Las muestras reanalizadas serán identificadas con ID específico para una rápida clasificación. En caso de incumplimiento, se clasificarán como no validas.

Tabla 4-10: Acciones a tomar luego de validación de datos químicos

Nivel	No Conformidad	Acción
Nivel 1	Falta documentación terreno Falta analitos o mediciones	Solicitud de información al equipo terreno (SQM/ETFA terreno) Solicitar a Jefe de Proyecto SQM
Nivel 2	Mediciones terreno SMQ vs ETFA terreno	Indicar a equipo de muestreo SQM el incumplimiento Solicitar medidas de acción para próximo monitoreo
Nivel 3 y Nivel 5	Controles críticos Balance de Masa Cationes totales y disueltos Error de balance iónico Outlier de parámetros de interés	Solicitud de reanálisis de muestras
	Controles moderados Duplicados terreno Comparación laboratorios Mediciones terreno vs laboratorio Blancos Outlier	Consultar a laboratorio Incumplimiento de una misma muestra para varios o todos los criterios, se podría solicitar el reanálisis de la muestra.

Fuente: Elaboración propia

SQM-Jefe de Proyecto

- Nivel 1: solicitar la nueva carga de datos a la base de datos corregida a Hidrodbdes, en caso de no conformidad en el nivel 1 de validación
- Nivel 2: en casos de hallazgos en las mediciones de terreno, se le indicará a equipo de muestreo SQM el incumplimiento y trabajará en conjunto para realizar mejoras para próximo monitoreo.
- Nivel 3 a 5: en casos de hallazgos en las mediciones de laboratorio, se solicitará el reanálisis de las muestras en el caso de incumplimiento de los controles críticos o se solicitará chequeos de laboratorio para los analitos con incumplimiento de los controles moderados.

4.5 REGISTROS DE CONTROL DE CALIDAD

A continuación, se listan los documentos y check-list para el aseguramiento de la calidad.

Tabla 4-11: Registros de calidad muestreo y validación

Etapas	N°	Responsable	Documentos Respaldo
Preparación monitoreo	1	Jefe de proyectos SQM	Listado de puntos de muestreo y etiquetas SQM.
	2	Equipo de monitoreo SQM	Check-list etiquetas botellas
	3	Equipo de monitoreo SQM	Registro de calibraciones de equipos
	4	ETFA Muestreo	Check-list equipos e insumos
	5	ETFA Muestreo	Ficha calibración equipos
Muestreo Hidroquímico	6	Equipo de monitoreo SQM	Cartilla de puntos de muestreo con fotos.
	7	ETFA Muestreo	Ficha muestreo de puntos de monitoreo
	8	ETFA Muestreo	Cadena de custodia: Timbre recepción
	9	ETFA Muestreo	Informe terreno: Declaración jurada. Constancia de monitoreo con fotografías.
	10	Laboratorio	Cadena de custodia, chequeo holding time.
	11	Laboratorio	Correo de recepción muestra.
Post Muestreo	12	Equipo de monitoreo SQM	Cadena de custodia SQM y laboratorio.
	13	Equipo de monitoreo SQM	Check-list cantidad cooler y entrega.
	14	Equipo de monitoreo SQM	Planilla stocks materiales.
	15	Laboratorio	Correo confirmación de recepción CDC.
	16	Laboratorio	Certificados resultados QC.
Control de Calidad	17	Jefe de proyectos SQM	Planilla de datos de campaña.
	18	Laboratorio	Certificados de resultados.
	20	Especialista técnico SQM (Validador)	Clasificación campaña de muestreo.
	21	Especialista técnico SQM (Validador)	Solicitud de reanálisis laboratorio.
	22	Especialista técnico SQM (Validador)	Documento de campos de validación y muestras/analitos validados.

Fuente: Elaboración propia

5 REFERENCIAS

Long, S. (2003). Programa de Aseguramiento y Control de Calidad de los Ensayos para Proyectos de Perforación a un Nivel de Informe de Pre-Factibilidad a Factibilidad.

Mahalanobis P.C. (1936). On the generalised distance in statistics. Proceedings of the National Institute of Science of India, A2:49–55.

NIST. (January de 2022). National Institute of Standards and Technology Web site. Recuperado el Septiembre de 2022, de NIST Web site: <https://www.nist.gov/srm/srm-definitions>

Reimann, Clemens & Filzmoser, Peter & Garrett, R.G. & Dutter, R. (2008). Statistical data analysis explained. Applied Environmental Statistics with R.

Simón, A. (2016). Recommended Quality Control Program. Santiago, Chile

SM -1030 (2018). Standard Methods Committee of the American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 1030 Data Quality In: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press. DOI: 10.2105/SMWW.2882.006

Superintendencia del Medio Ambiente, Gobierno de Chile (SMA). (2020). Guía para el envío de datos de seguimiento ambiental del componente agua, para su carga en el sistema de seguimiento ambiental (SSA)

SQM. (2022). Guía (Resumen) para un programa adecuado de Aseguramiento y Control de Calidad para muestras de salmueras GHS de SQM. v1. Memorándum técnico.

SQM. (2021), Procedimiento Muestreo Físico Químico, Piezómetros y Pozos PSAH (I&C PTS/01).

Trick, J. K., Stuart, M., & Reeder, S. (2008). *Chapter three: Contaminated Groundwater Sampling and Quality Control of Water Analyses*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53159-9.00003-6>