REVISIÓN DE SEGURIDAD DE LA CALIDAD

Integral llevo a cabo una revisión de garantía de la calidad de la data del laboratorio de los análisis químicos y muestras de agua potable de las comunidades cerca de La Oroya, ubicadas en las cercanías del Complejo metalúrgico y fundición de DOE RUN PERU. Estas muestras fueron recogidas durante un muestreo realizado en abril de 2005.

- 18 muestras de polvo de la comunidad más 4 muestras duplicadas
- 24 muestras del suelo de la comunidad más 4 muestras duplicadas
- 18 muestras de polvo de las casas más 1 muestra duplicada
- 26 muestras de agua potable más 2 muestras duplicadas
- 2 muestras de agua des-ionizada del Laboratorio EnviroLab
- 1 muestra de agua de una casa ubicada fuera del área de estudio.

La revisión de garantía de la calidad de la data fue llevada a cabo parar verificar que el laboratorio implementó los procedimientos de control de garantía de la calidad de los métodos referenciados (Tabla 1) y para evaluar los resultados de control de calidad reportados por el laboratorio para este muestreo de abril de 2005. La revisión de garantía de calidad fue de esta data fue llevada a cabo utilizando U.S. EPA Guías funcionales Nacionales Programa Contrato de Laboratorio para Revisión de data Inorgánica (EPA 2002) en el contexto de los DQs especificados en el QAPP (Integral 2005). Calificadores de data definidos en la Guía Funcional EPA de los EE. UU. Fueron aplicados en este proyecto.

Las siguientes entregas de laboratorio fueron revisadas durante esta validación de la data.

- Resultados de Métodos “Blank”
- Resultados de las muestras de control de calidad de laboratorio requeridos por los métodos referenciados, incluyendo análisis de la muestra de control de laboratorio / muestra duplicada de control del laboratorio. (LCS/LCSD) y análisis de matriz punta y matriz punta duplicada (MS/MSD)
- Resultados de muestras de control de calidad de campo
- Resultados analíticos para los análisis llevados a cabo

La data que no cumplía lo aplicable en laboratorio o los limites de control de calidad de validación de la data fue calificada durante la revisión de garantía de calidad. La data de Doe Run Perú de abril de 2005, con los calificadores de la data están incluidos en la Tabla 2. Un total de 840 resultados fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo de abril de 2005. De estos resultados, 262 (31%) fueron calificados como estimados (asignados con calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R) Toda la data del evento de muestreo de abril de 2005 incluyendo la data calificada, son aceptables para los usos definidos en el Plan de Trabajo de Evaluación de Riesgos para la Salud Humana (HHWP, Integral 2005a)

Métodos analíticos

Las muestras de agua potable fueron preparadas para la digestión con ácido nítrico e hidroclóricos y analizados para Arsénico, cadmio, Cobre, plomo, y zinc con plasma acoplada inductivamente – espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) e acuerdo con el método EPA 200.7 (EPA 1994). Las muestras de polvo y suelo fueron preparadas para la digestión con ácido nítrico e hidroclóricos y analizados para antimonio, arsénico, cadmio, cobre, plomo, selenio, telurio, zinc y plata por ICP-AES de acuerdo con el método EPA 6010B (EPA 1997); el mercurio fue analizado con espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CAVAS) de acuerdo al método 7471ª (EPA 1997) (Tabla 1)

Resultados de agua potable

Un total de 140 resultados de agua potable fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo de abril de 2005. De estos resultados, 24 (71%) fueron calificados como estimados (asignados con un calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R)

Los "blanks" de laboratorio fueron analizados con cada lote analítico. Los analitos objetivo no fueron detectados en los métodos "blank" en concentraciones por encima del limite de detección del método.
Una Matriz Punta (MS muestra adicionada) y matriz duplicada (MSD) fueron analizadas con cada lote analítico. Los porcentajes de recuperación (%R) y las diferencias porcentuales relativas (%RPDs) para las muestras MS/MSD fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio.

Una muestra de control de laboratorio (LCS; muestra de control número) fue analizada con cada lote analítico para cada analito objetivo. Las recuperaciones porcentuales para la muestra LCS fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio.

Dos muestras de campo duplicadas fueron recogidas de 2 diferentes residencias privadas ubicadas en La Oroya Antigua y en La Oroya Nueva (DRP-WOA-13ª/DRP-WOA-13b y DRP-WON-22ª/DRP-WON-22b, respectivamente) La diferencia porcentual relativa entre las dos muestras de campo duplicadas excedieron el limite de control objetivo de 35 RPD (EPA 2002) Todas las concentraciones de arsénico detectadas en las muestras de agua potable fueron calificadas como estimadas (Calificadas J) basados en la precisión de los resultados duplicados.

Resultados Polvo / suelo

Un total de 700 resultados fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo de abril de 2005. De estos resultados, 238 (34%) fueron calificados como estimados (asignados con un calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R)

Los “blanks” de laboratorio fueron analizados con cada lote analítico. Los analitos objetivo no fueron detectados en los métodos “blank” en concentraciones por encima del limite de detección del método. Se detectó Zinc en una de los “blanks” de agua des-ionizada recogida como muestra de control de calidad de campo (DRP-EQBLK-02,0.108 mg/L) la concentración de zinc en el “blank” del equipo no afectó los resultados de calificación de las muestras porque las concentraciones de zinc en las muestras asociadas fueron mayores que 5x de la concentración encontrada en el “blank”.

Una matriz Punta (MS, muestra adicionada) y matriz duplicada (MSD) fueron analizadas con cada lote analítico. Los porcentajes de recuperación (%R) y las diferencias porcentuales relativas (%RPDs) para las muestras MS/MSD fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio.

Una muestra de control de laboratorio (LCS; muestra de control número) fue analizada con cada lote analítico para cada analito objetivo. Las recuperaciones porcentuales para la muestra LCS fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio.

Cinco muestras duplicadas fueron recolectadas como se describe en la siguiente tabla.

Matriz	**Comunidad**	**Ubicación**	**ID de la Muestra**
Polvo comunidad	La Oroya Antigua	Plaza	DRP-CDOA-23 & DRP-CDOA-33
	Marcavalle	Plaza	DRP-CDOA-34 & DRP-CDOA-44
Polvo Residencias	La Oroya Antigua	Casa Privada	DRP-RDOA-08 & DRP-RDOA-80
Suelo Comunidad	La Oroya Antigua	Patio de juegos	DRP-CSOA-47 (0-2) & DRP-CSOA-57 (0-2)
	La Oroya Nueva	Patio de juegos	DRP-CSON-41 (0-2) & DRP-CSON-31 (0-2)

Las diferencias porcentuales relativas resaltadas en la Tabla 3 entre las muestras duplicadas de campo excedieron el limite objetivo de control aceptable de 35 RPD (EPA 2002) Los resultados seleccionados para el antimonio, cadmio, telurio, plata y mercurio (34% de la data) fueron calificadas como estimadas (calificadas J) debido a la precisión de los resultados duplicados de campo.

Conclusiones

La precisión, representatividad y comparatibilidad de la data fueron evaluadas durante la validación de la data. La culminación fue calculada al comparar el número total de data aceptable (Data no rechazada) y el número total de puntos de data generados. La culminación para la data de Doe Run de abril de 2005 fue 100 por ciento, lo cual excede la meta de culminación de 90 por ciento en el QAPP (Integral 2005) La data de abril de 2005

de Doe Run cumplió los objetivos de calidad de data de proyecto (DQOs) y son utilizables para propósitos de proyecto.

Referencias

EPA 1994 U.S. Métodos de agua potable para contaminantes químicos. Métodos para la determinación de metales en muestras de medio ambiente Suplemento I (EPA/600/R-94/111)Método 200.7 Revisión 4,4 – Metales y Elementos de rastreo por ICP-AES. Mayo 1994. U.S. Agencia para la Protección del Medio ambiente, Washington D.C.

EPA 1997 – Métodos de prueba para evaluar residuo sólido – Métodos físicos químicos, SW-846. Versión 2.0 CD-ROM U.S. Agencia para la Protección del Medio ambiente, Washington D.C.

EPA 2002 USEPA Programa de Contrato Laboratorio, Guías Nacionales Funcionales para Revisión de Data Inorgánica. EPA-540-R-01-008. Julio- U.S. Agencia para la Protección del Medio Ambiente, Oficina de Emergencia y Respuesta de Remediación. Washington D.C.

Integral 2005a. Plan de Trabajo de Evaluación de Riesgo para la Salud Humana, Complejo Metalúrgico de La Oroya, preparado para Doe Run Perú, La Oroya, Perú. Integral Consulting, Inc. Mercer Island, WA.

Integral 2005. Evaluación de Riesgo para la salud humana, Complejo metalúrgico de La Oroya; Plan Proyecto de Seguridad de la Calidad. Preparado para Doe Run Perú, La Oroya, Perú. Integral Consulting, Inc. Mercer Island, WA.

REVISIÓN DE SEGURIDAD EN LA CALIDAD

Integral llevo a cabo una revisión de garantía de la calidad de la data del laboratorio de los análisis químicos y muestras de polvo, suelo y agua potable de las comunidades cerca de La Oroya, ubicadas en las cercanías del Complejo metalúrgico y fundición de DOE RUN PERU. Estas muestras fueron recogidas durante un muestreo realizado en junio de 2005.

La muestras siguientes fueron recolectadas en las Comunidades de Chucchis, La Oroya Antigua, La Oroya Nueva, Marcavalle y Tupac Amaru y enviadas a EnviroLab, Lima Perú para análisis de metales.

- 20 muestras de polvo de la comunidad mas 1 muestra duplicada
- 37 muestras del suelo de la comunidad mas 4 muestras duplicadas
- 18 muestras de polvo de las casas mas 1 muestra duplicada
- 1 muestra de suelo residencial
- 10 muestras de agua potable mas 1 muestra duplicada
- 2 “rinsate blanks” equipos
- 1 muestra de agua potable blank

La revisión de garantía de la calidad de la data fue llevada a cabo parar verificar que el laboratorio implementó los procedimientos de control de garantía de la calidad de los métodos referenciados (Tabla 1) y para evaluar los resultados de control de calidad reportados por el laboratorio para este muestreo de junio de 2005. La revisión de garantía de calidad fue de esta data fue llevada a cabo utilizando U.S. EPA Guías funcionales nacionales Programa Contrato de Laboratorio para Revisión de data Inorgánica (EPA 2002) en el contexto de los DQs especificados en el QAPP (Integral 2005)Calificadores de Data definidos en la Guía Funcional EPA de los EE. UU. Fueron aplicados en este proyecto.

Las siguientes entregas de laboratorio fueron revisadas durante esta validación de la data.

- Resultados de Métodos “Blank”
- Resultados de las muestras de control de calidad de laboratorio requeridos por los métodos referenciados, incluyendo análisis de la muestra de control de laboratorio / muestra duplicada de control del laboratorio. (LCS/LCSD) y análisis de matriz punta y matriz punta duplicada (MS/MSD)
- Resultados de muestras de control de calidad de campo
- Resultados analíticos para los análisis llevados a cabo
- Comparación de resultados analíticos para materiales de referencia estándar de laboratorio para valores certificados obtenidos del Instituto Nacional de Standards y Tecnología (NIST)

La data que no cumplía lo aplicable en laboratorio o los limites de control de calidad de validación de la data fue calificada durante la revisión de garantía de calidad. La data de Doe Run Perú de junio de 2005, con los calificadores de la data está incluidos en la Tabla 2. Un total de 885 resultados fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo

de junio de 2005. De estos resultados, 535 (61%) fueron calificados como estimados (asignados con calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R) Toda la data del evento de muestreo de junio de 2005 incluyendo la data calificada, son aceptables para los usos definidos en el Plan de Trabajo de Evaluación de Riesgos para la Salud Humana (HHWP, Integral 2005a)

Métodos Analíticos

Las muestras de agua potable fueron analizadas por arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc. Las muestras de agua potable analizadas para arsénico fueron preparadas para la digestión con ácidos nítrico y sulfúrico, reducidas a arsénico trivalente usando TIN cloro y convertidas a un hidrido volátil usando hidrógeno producido de una reacción zinc/ ácido hidroclórico; las muestras fueron analizadas con hidrido gaseoso – absorción atómica (AA-GH de acuerdo al método EPA 7061ª (EPA 1997). Las muestras de agua potable analizadas para cadmio, cobre, plomo y zinc fueron preparadas para digestión con ácido nítrico y analizadas con espectrometría inductivamente acoplada de plasma-masa. (ICP.MS) de acuerdo con el método EPA 200.8 (EPA 1994b) (Tabla 1)

Las muestras de polvo y suelo fueron analizadas por antimonio, arsénico, cadmio, cobre, plomo, mercurio, selenio, plata, talio y zinc. Las muestras analizadas para arsénico y selenio fueron preparadas para digestión con ácido sulfúrico y nítrico, reducidas a sus respectivas formas trivalentes usando TIN cloro y convertidas a hídridos volátiles usando hidrógeno de una reacción zinc/ ácido hidroclórico, las muestras fueron analizadas por AA-GH de acuerdo a los métodos EPAS 7061ª y 7741ª (EPA 1997) respectivamente. Las muestras analizadas por antimonio fueron preparadas con digestión con ácido nítrico, reducidas a antimonio trivalente usando iodide de potasio. Y convertidas a un hidrido volátil usando hidrógeno producido de la muestra acidificada con sodio Borohidrido; las muestras fueron analizadas por AA-GH de acuerdo al método EPA 7062 (EPA 1997). Las muestras analizadas para plata fueron preparadas para digestión con ácido nítrico y analizadas con espectrometría inductivamente acoplada de plasma-emisión atómica. (ICP.AES) de acuerdo con el método EPA 200.7 (EPA 1994ª) (Tabla 1) Las muestras analizadas por cadmio, cobre, plomo, talio y zinc fueron preparadas con digestión con ácido nítrico y analizadas por ICP-MS de acuerdo al método EPA 200.8. El mercurio fue analizado por espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CAVAAS) de acuerdo con el método EPA 7471ª (EPA 1997) (Tabla 1).

Resultados de agua potable

Un total de 55 resultados de agua potable fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo de junio de 2005. De estos resultados, 513 (62%) fueron calificados como estimados (asignados con un calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R)

Una muestra de campo duplicada fue recolectada de una fuente para beber de una escuela ubicada en La Oroya Antigua (DRP2-WOA-01) y DRP2-WOA-01D). La diferencia

porcentual relativa entre la muestra duplicada y su muestra padre excedieron el limite objetivo de control de 35 RPD (EPA 2002) para el plomo y el zinc todas las concentraciones detectadas de plomo y zinc en las muestras de agua potable fueron calificadas como estimadas (calificador J) basadas en la precisión de los resultados duplicados.

Resultados Polvo / suelo

Un total de 830 resultados de polvo y suelo fueron reportados por el laboratorio para el evento de muestreo de junio de 2005. De estos resultados, 513 (62%) fueron calificados como estimados (asignados con un calificador J), no resultados fueron reformulados como no detectados (asignados con un calificador U) y ninguna data fue rechazada (asignada con un calificador R)

Los "blanks" de laboratorio fueron analizados con cada lote analítico. Los analitos objetivo no fueron detectados en los métodos "blank" en concentraciones por encima del limite de detección del método. Arsénico, cobre, plomo y zinc fueron detectados en ambas muestras: "blanks" de equipo de agua des-ionizada y las colectadas como muestras de control de calidad de campo, las concentraciones están listadas en la tabla siguiente.

ID Muestra	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
DRP2-DEB-01	0.0237	ND	0.013	0.035	0.030
DRP2-SEB	0.0079	ND	0.010	0.029	0.027

Las concentraciones de los análisis detectados en los "rinsate blanks" del equipo listadas arriba no afectaron las calificaciones de las muestras ya que las concentraciones de arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc en las muestras asociadas fueron mayores que 5x las concentraciones encontradas en los "blanks" .

Una matriz punta (MS, muestra adicionada) y matriz punta duplicada (MSD) fueron analizadas con cada lote analítico. Los porcentajes de recuperación (%R) y las diferencias porcentuales relativas (%RPDs) para las muestras MS/MSD fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio

Una muestra de control de laboratorio (LCS; muestra de control número) fue analizada con cada lote analítico para cada analito objetivo. Las recuperaciones porcentuales para la muestra LCS fueron aceptables y estaban dentro de los limites de control de calidad del laboratorio.

Cinco muestras de campo duplicadas fueron recogidas como se describe en la tabla siguiente:

Matriz	Comunidad	Ubicación	ID de la Muestra
Suelo Comunidad	Chucchis	Lugar de juego	DRP2-CSCH-39 (0-2) & DRP-CSCH-39 (0-2)D
	Chucchis	Lugar de juego	DRP2-CSCH-39 (2-10) & DRP2-CSCH-39 (2-10)D
	La Oroya Antigua	Lote vacío	DRP2-CSOA-101 (0-2) & DRP2-CSOA-102 (0-2)D
	La Oroya Antigua	Patio	DRP2-CSOA-102 (0-2) & DRP2-CSOA-102 (0-2)D
Polvo Residencias	Chucchis	Casa privada	DRP2-RDCH-19 (0-2) & DRP2-CDOA-104
	La Oroya Antigua	Casa privada	DRP2-RDOA-104 & DRP2-RDOA-104D
Suelo Comunidad	La Oroya Antigua	Cancha Basket/futbol	DRP2-CDOA-05 & DRP2-CDOA-05D

Las diferencias porcentuales relativas resaltadas en la Tabla 3 entre las muestras duplicadas de campo excedieron el limite objetivo de control aceptable de 35 RPD (EPA 2002) Los resultados seleccionados para el antimonio, arsénico, cadmio, cobre, telurio, zinc, plata y mercurio (51% de la data) fueron calificadas como estimadas (calificadas J) debido a la precisión de los resultados duplicados de campo.

Sub-muestras de dos materiales referenciales obtenidas del Instituto Nacional de Standards y Tecnología (NIST) fueron enviadas a EnviroLab para evaluar la precisión de los resultados. La Tabla 4 brinda una comparación de resultados obtenidos en EnviroLab de los valores certificados del NIST para cada SRM. La comparatibilidad entre los resultados analíticos y los valores certificados fueron aceptable para todos los analitos de interés excepto el antimonio, selenio y mercurio. Los resultados de las muestras de polvo y suelo fueron calificados como estimadas (Calificadas J) para el antimonio y el selenio debido a la baja recuperación de estos metales en el SRM NIST. Los resultados de las muestras fueron calificados como estimadas (Calificadas J) para el mercurio debido a todas las concentraciones analíticas del mercurio eran aproximadamente 50% por debajo en SRM 2711 (concentraciones de rastreo moderadamente elevadas) que los valores certificados del NIST; dos de las tres recuperaciones de mercurio fueron aceptables en SRM 2710 (concentraciones de rastreo de elemento altamente elevadas).

Los resultados analíticos y la data revisada QA/QC para la muestra DRP2-RDOA-06 fueron recepcionados por EnviroLab el 25 de julio de 2005. La información revisada es brindada en este reporte y sus tablas adjuntas.

Conclusión

La precisión, representatividad y comparatibilidad de la data fueron evaluadas durante la validación de la data. La culminación fue calculada al comparar el número total de data aceptable (Data no rechazada) y el número total de puntos de data generados. La

culminación para la data de Doe Run de junio de 2005 fue 100 por ciento, lo cual excede la meta de culminación de 90 por ciento en el QAPP (Integral 2005) La data de junio de 2005 de Doe Run cumplió los objetivos de calidad de data de proyecto (DQOs) y son utilizables para propósitos de proyecto.

Referencias

EPA 1994 U.S. Métodos de agua potable para contaminantes químicos. Métodos para la determinación de metales en muestras de medio ambiente Suplemento I (EPA/600/R-94/111). Método 200.7 Revisión 4,4 – Metales y Elementos de rastreo por ICP-AES. Mayo 1994. U.S. Agencia para la Protección del Medio ambiente, Washington D.C.

EPA 1994ª U.S. Métodos de agua potable para contaminantes químicos. Métodos para la determinación de metales en muestras de medio ambiente Suplemento I (EPA/600/R-94/111). Método 200.8 Revisión 5,3 – Determinación de rastreo de elementos en agua y residuos por espectrometría inductivamente acoplada de plasma - masa – Mayo 1994. U.S. Agencia para la Protección del Medio ambiente, Washington D.C.

EPA 1997 – Métodos de prueba para evaluar residuo sólido – Métodos físicos químicos, SW-846. Versión 2.0 CD-ROM U.S. Agencia para la Protección del Medio Ambiente, Washington D.C.

EPA 2002 USEPA Programa de Contrato Laboratorio, Guías Nacionales Funcionales para Revisión de Data Inorgánica. EPA-540-R-01-008. Julio- U.S. Agencia para la Protección del Medio Ambiente, Oficina de Emergencia y Respuesta de Remediación. Washington D.C.

Integral 2005a. Plan de Trabajo de Evaluación de Riesgo para la Salud Humana, Complejo Metalúrgico de La Oroya, preparado para Doe Run Perú, La Oroya, Perú. Integral Consulting, Inc. Mercer Island, WA.

Integral 2005. Evaluación de Riesgo para la salud humana, Complejo metalúrgico de La Oroya; Plan Proyecto de Seguridad de la Calidad. Preparado para Doe Run Perú, La Oroya, Perú. Integral Consulting, Inc. Mercer Island, WA.