

INDICE

1-ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

1.1- Dos grandes enfoques en el monitoreo de suelos.....	4
1.1.1- Enfoque EPA	4
1.1.1.1- Planificación Sistemática.....	4
1.1.1.2- Plan de aseguramiento de la calidad.....	5
1.1.1.3- Implementación.....	5
1.1.1.4 –Discusión del enfoque.....	6
1.1.2- Enfoque UE.....	6
1.1.2.1-Generalidades.....	6
1.1.2.2- El protocolo de muestreo.....	7
1.1.2.3 -Formas de estimación de la incertidumbre.....	8
1.1.2.3.1-1 muestreador, 1 protocolo.....	8
1.1.2.3.2 -Múltiples muestreadores, 1 protocolo.....	9
1.1.2.3.3-Múltiples protocolos (Un muestreador, varios muestreadores).....	10
1.1.2.4-La aptitud para el uso: distintos enfoques.....	10
1.1.2.4.1-Aplicación al caso de muestreo.....	11
1.2. Objetivos del monitoreo de suelos.....	12
1.2.1- Niveles fijados por normas.....	12
1.2.2- Niveles sobre la base de la evaluación de riesgo de sitio.....	12
1.3- La situación nacional.....	13
1.4- Discusión general y posibilidades de abordaje.....	13
1.4.1- Selección del paradigma para la investigación: Teoría clásica o muestreo basado en el modelo.....	15
1.4.2 Adecuación al uso y recursos limitados.....	16
1.4.3- Incertidumbre óptima como adecuación al uso.....	17
1.4.4- Selección de metales a estudiar.....	18
1.4.5- Selección de profundidad de suelo a estudiar.....	18

2.-ELEMENTOS PARA EL DISEÑO DEL PROTOCOLO Y SU VALIDACION

2.1-Validación.Aspectos conceptuales.....	19
2.2- Guías y Protocolos para la caracterización de suelos contaminados Situación internacional.....	20

2.3-Componentes del Protocolo Integral de Muestreo	
y Análisis de suelo.....	22
2.3.1-Introducción.....	22
2.3.2 descripción de cada etapa.....	25
2.3.2.1-Etapa Previa.....	25
2.3.2.1.1-Alcance.....	25
2.3.2.1.2- Definición del objetivo de estudio.....	26
2.3.2.1.3-Relevamiento previo.....	27
2.3.2.1.4- Definición y localización área, sitio y unidades de muestreo.....	28
2.3.2.2- Etapa muestreo.....	29
2.3.2.2.1- Precauciones de seguridad y protección ambiental.....	29
2.3.2.2.2- Patrón de muestreo.....	29
2.3.2.2.3-Numero de muestras (p).....	31
2.3.2.2.4-Localización de puntos y criterios frente a obstáculos.....	31
2.3.2.2.5 Muestreo basado en horizontes o profundidad.....	32
2.3.2.2.6- Masa de muestra.....	32
2.3.2.2.7- Herramienta de operación.....	33
2.3.2.2.8- Inclusión o no de capa orgánica superior.....	36
2.3.2.2.9-Almacenamiento, rotulación y cadena de custodia....	36
2.3.2.2.10- Tratamiento en campo.....	37
2.3.2.3- Etapa Pretratamiento de la muestra.....	37
2.3.2.3.1- Precauciones de seguridad y protección ambiental.....	37
2.3.2.3.2- Técnicas de submuestreo.....	38
2.3.2.3.3-Técnicas de composición.....	43
2.3.2.3.4- Condiciones de secado.....	44
2.3.2.3.5- Desagregación, tamizado, molienda y pulverizado..	44
2.3.2.3.6- Manejo del material ajeno a la fracción suelo.....	44
2.3.2.3.7- Procedimiento de digestión y obtención de la solución de ensayo.....	45
2.3.2.4- Etapa de Análisis.....	45

2.3.2.4.1- Alcance.....	45
2.3.2.4.2- Reactivos y materiales.....	46
2.3.2.4.3- Aparatos y equipos.....	46
2.3.2.4.4- Procedimiento.....	46
2.3.2.4.5- Cálculo.....	47
2.3.2.4.6- Calculo de incertidumbre y reporte de resultados.....	47
3.DISEÑO DEL PROTOCOLO.ETAPA NO EXPERIMENTAL	
3.1-.Etapa previa.....	48
3.1.1- Definición de objetivo del estudio.....	48
3.1.2- Definición y localización del área de muestreo.....	49
3.1.3- Definición y localización del sitio de muestreo.....	49
3.1.4- Definición localización de unidades de muestreo.....	49
3.2-. Etapa de Muestreo.....	50
3.2.1- Precauciones de seguridad y protección ambiental.....	50
3.2.2 Patrón de muestreo.....	50
3.2.3- Número de muestras.....	51
3.2.4 Método para la localización de los puntos y criterios para la decisión en campo frente a obstáculos.....	51
3.2.5 Muestreo basado en horizontes o profundidad.....	54
3.2.6 Masa de muestra.....	55
3.2.7Herramientay operación.....	55
3.2.8 Inclusión o no de capa orgánica superior.....	56
3.2.9 Almacenamiento, rotulación y cadena de custodia.....	56
3.2.10 Tratamiento en campo.....	56
3.3-. Etapa de pretratamiento de la muestra.....	57
3.3.2- Precauciones de seguridad y protección ambiental.....	57
3.3.3- Técnicas de submuestreo.....	57
3.3.4- Técnicas de composición.....	60
3.3.5- Condiciones de secado (T,t).....	60
3.3.6- Forma de disgregación, Tamizado, Molienda y pulverizado.....	60
3.3.7- Procedimiento de digestión y obtención de la solución de ensayo.....	61
3.3.8- Digestión en microondas.....	61

3.3.9- Digestión a P atmosférica	61
3.4- Etapa de análisis	62
3.4.1 Alcance y metodología	62
3.4.2 Reactivos y materiales	62
3.4.3- Aparatos y equipos	60
3.4.4- Procedimiento	63
3.4.5- Cálculos	64
3.4.6- Reporte de resultados e Incertidumbre de la medida	64
4-DISEÑO DEL PROTOCOLO.ETAPA EXPERIMENTAL	
4.1-Validación de la calibración	64
4.1.1-Fundamento	65
4.1.2-Estimación de b	66
4.1.3-Homocedasticidad de las varianzas	68
4.1.4-Aleatoriedad de los residuos	69
4.2- Selección del procedimiento de digestión y obtención de la solución de ensayo y estudio del sesgo	72
4.2.1- Diseño de la experiencia	72
4.2.2- Criterios de evaluación	73
4.2.3- Resultados	75
4.2.4- Conclusiones	75
4.3-. Estado de control del sistema analítico	75
4.3.1 Diseño del control del proceso	75
4.3.1.1- Control del sesgo	75
4.3.1.2- Control de la precisión	76
4.3.2 Criterios de evaluación	76
4.3.3 Resultados	76
4.3.4- Conclusiones	81
4.4-.Evaluación del efecto matriz y metodología de las adiciones estandar	81
4.4.1 -Diseño de la metodología de evaluación	81
4.4.2- Criterio de evaluación	81
4.4.3 Resultados	81
4.4.4-Conclusiones	82
4.4.5-Procedimiento de adiciones estándares	82

4.4.5.1- Fundamento.....	82
4.4.5.2.-Diseño de la experiencia.....	83
4.4.5.3- Resultados.....	83
4.4.5.4- Conclusiones.....	84
4.5 -Limite de detección.....	85
4.5.1- Diseño de la metodología de evaluación.....	85
4.5.2- Criterio de evaluación.....	85
4.5.3- Resultados.....	85
4.5.4- Conclusiones.....	86
4.6.Estimación de los componentes de las varianzas.....	86
4.6.1 Modelo de errores.....	86
4.6.2- Diseño experimental para la estimación de cada componente.....	90
4.6.2.1- Diseño 1.....	90
4.6.2.2 -Diseño 2.....	92
4.6.2.3 Varianzas poblacionales y muestrales.....	94
4.6.2.4- Aleatorizacion de factores no relevantes.....	95
4.6.3.Resultados.....	95
4.6.3.1 Componentes aleatorios.....	95
4.6.3.1.1 Resultados experimentales.....	95
4.6.3.1.2-Verificación de las hipótesis del modelo.....	102
4.6.3.1.3- Análisis de varianzas.....	103
4.6.3.2-Componentes sistemáticos.....	104
4.6.3.2.1- Estimación de S^2_{ILMR}	104
4.6.3.2.2- Estimación de S^2_{altaMR}	106
4.6.3.2.3- Estimación de S_{IL}	106
4.6.3.2.4-Estimación de S_{ami}	106
4.6.3.2.5- Estudio de la hipótesis de constancia de la s varianzas.....	106
4.6.6.3-Resumen de todos los componentes de la incertidumbre.....	107
5-ESTUDIO DE LA OPTIMIZACION DEL MUESTREO	
5.0.-Objetivo.....	108
5.1-. Formulación y discusión.....	108

5.1.1-Fundamento.....	108
5.1.2-Suposiciones del modelo.....	111
5.1.3-Planteamiento del modelo.....	111
5.1.3.1-Etapa principal.....	111
5.1.3.2 Etapa exploratoria.....	113
5.1.4-Definición de parámetros estadísticos del modelo.....	114
5.1.4.1-Etapa Principal.....	114
5.1.4.2-Etapa Exploratoria.....	114
5.1.4.3-Estudio completo.....	115
5.1.5.-Análisis del modelo.....	116
5.1.5.1.-Resultados Opción 1.....	116
5.1.5.2.-Resultados Opción 2.....	117
5.1.5.3-Discusión de los resultados.....	118
5.1.5.3.1 Etapa Principal.....	118
5.1.5.3.2 Etapa Exploratoria.....	122
5.2 Selección del modelo y aplicación en el protocolo.....	123
5.2.1- Criterios de selección.....	123
5.2.2-Análisis de la Opción 1.....	123
5.2.3-Análisis de la Opción 2.....	124
5.2.4-Elección del número de muestras para cada etapa.....	127
5.2.5-Elección del número de réplicas en el laboratorio.....	127
5.2.6-Influencia del error sistemático.....	128
5.3- Discusión de decisiones a partir de los resultados experimentales.....	129
6-CONCLUSIONES	
6.1.Aspectos generales.....	132
6.2. Aspectos Particulares.....	133
7-APENDICES	
Apéndice A -Localización de unidades y puntos de muestreo.....	135
Apéndice B-Datos Brutos y diseño aleatorizado.....	145
Apéndice C-Tablas completas.....	146

Apéndice D-Definiciones.....	151
Apéndice E-Fundamentos estadísticos.....	154
Apéndice F-Protocolo.....	160
8-BIBLIOGRAFIA.....	195