



Manuel A. Leiva-Guzmán es Jefe del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente y Profesor Instructor de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Obtuvo su grado de Doctor en Química en la Universidad de Chile y desarrolló estudios posdoctorales en el Centro de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias de la misma Universidad.

Sus principales campos de investigación son la fisicoquímica molecular y la química atmosférica. Realizó estadias de investigación y capacitaciones en el Laboratorio de Fluorescencia Dinámica de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign y en el Instituto de Estudios Ambientales del Japón, entre otras. Es auditor 19011 y tiene variadas presentaciones a congresos y publicaciones. Así mismo, actualmente es responsable del desarrollo de materiales de referencia y de comparaciones interlaboratorios en CENMA.

Manuel A. Leiva-Guzmán is Head of the Laboratory for Environmental Chemistry and Reference of the National Center for Environment (CENMA) and is Instructor professor at the Faculty of Science of the University of Chile. He obtained his PhD. in Chemistry (2002) at the University of Chile and did postdoctoral studies at the Center for Environmental Chemistry of the Faculty of Science of the same University.

His main research interests are in the field of Molecular Physical Chemistry and Atmospheric Chemistry. He performed a research visit at the Laboratory of Fluorescence Dynamics, of the University of Illinois at Urbana-Champaign and at the National Institute for Environmental Studies, in Ibaraki, Japan. Auditor 199011 and he had several meeting presentations and publications. At present he is responsible of the development of reference materials and interlaboratory comparisons performed by CENMA.

El presente libro —“Materiales de referencia y comparaciones interlaboratorios. Herramientas para el control de la calidad en laboratorios de ensayo”- es uno de los productos del proyecto, de tres años, desarrollado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) de la Universidad de Chile, cuyo objetivo fue el desarrollar e implementar un Laboratorio de Referencia para mediciones químicas medio ambientales en CENMA.

El presente volumen tiene por objeto diseminar el conocimiento científico y técnico en el campo de la metrología en investigadores, técnicos, profesionales y público en general. Y es presentado por CENMA con la esperanza de contribuir y promover un rápido desarrollo de la metrología en Chile y Latinoamérica, como así mismo para motivar la colaboración, transferencia tecnológica y de información entre los países de la región.

This book - “Reference Materials and Interlaboratories Comparisons. Tools for the quality control in testing laboratories”- is one of the products of a three-year Project conducted by the National Center for the Environment (CENMA) of the University of Chile, aimed to developing its capacities as a reference laboratory in environmental chemistry measurements.

The objective of this volume is to disseminate technical and scientific knowledge on the field of metrology to researchers, technicians, professionals and public in general. And is presented by CENMA with the hope that it will be useful and contribute to foster and speed up the development of chemical metrology in Chile and Latin America and will also motivate future collaboration, technological transference and information sharing between countries in the region.

©2006, FUNDACION CENTRO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE - CENMA
UNIVERSIDAD DE CHILE
Santiago de Chile



MATERIALES DE REFERENCIA Y COMPARACIONES INTERLABORATORIOS

Herramientas para el control de la calidad en laboratorios de ensayo

REFERENCE MATERIALS AND INTERLABORATORIES COMPARISONS
Tools for the quality control in testing laboratories

Manuel A. Leiva-Guzmán
Editor



El Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), fue creado en 1995, en el marco de un proyecto de cooperación técnica entre los gobiernos de Chile y Japón. Cumpliendo con su mandato fundacional, y administrado por la Universidad de Chile, el CENMA se ha centrado en proveer apoyo científico y técnico al Estado de Chile y su sistema nacional de gestión ambiental, y en convertirse en una organización de referencia para el país en materias ambientales. El CENMA ha apoyado y colaborado con el diseño, implementación y revisión de las políticas, regulaciones y proyectos ambientales de nivel local, regional y nacional. El CENMA también ha realizado investigación en muchas áreas del medio ambiente y los recursos naturales, ha generado y analizado un vasto espectro de información ambiental y ha entrenado profesionales, técnicos y personal de los sectores público y privado de Chile y Latino América.

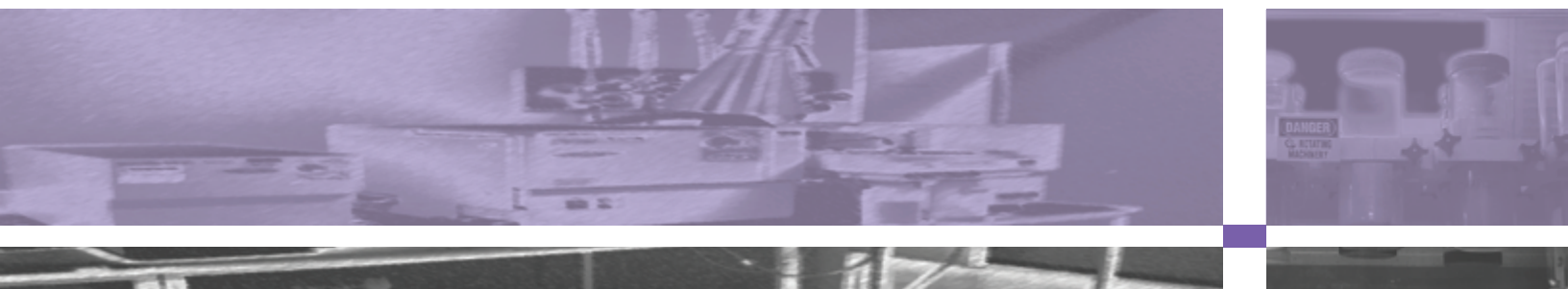
The National Center for the Environment (CENMA) was created in 1995, within the framework of a technical cooperation project between the governments of Chile and Japan. Complying with its founding mandate, and administrated by the Universidad de Chile, CENMA has focused in providing scientific and technical support to the State of Chile and its national system of environmental management, and in becoming a reference organization in environmental matters for the country. CENMA has advised and supported the design, implementation and revision of environmental policies, regulations and projects at local, regional, and national levels. CENMA also has done research in many areas of the environment and natural resources, has generated and analyzed a vast spectrum of environmental information and has trained professionals, technicians and personnel from the public and the private sectors of Chile and Latin America.

MATERIALES DE REFERENCIA Y COMPARACIONES INTERLABORATORIOS

Herramientas para el control de la calidad en
laboratorios de ensayo

REFERENCE MATERIALS AND INTERLABORATORIES COMPARISONS

Tools for the quality control in testing laboratories



Manuel A. Leiva-Guzmán
Editor



©2006, FUNDACION CENTRO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE - CENMA
UNIVERSIDAD DE CHILE
Santiago de Chile

Al cierre de la edición de este libro, la dirección de la Fundación CENMA esta conformada por:

Prof. Víctor Pérez

Rector de la Universidad de Chile,
Presidente de la Fundación CENMA

Prof. Eugenio Figueroa B.

Director Ejecutivo

Sr. Jaime Durán Oportus

Coordinador Estratégico y Desarrollo Institucional

CENMA agradece el financiamiento del presente libro, otorgado por CORFO mediante el Fondo de Desarrollo e Innovación para desarrollar el proyecto de "Establecimiento de un Laboratorio de Referencia para Mediciones Químico Ambientales en CENMA",
Grant: 03C9XC-05.

Ninguna parte de este libro, incluido el diseño de la portada, puede ser reproducida transmitida o almacenada, sea por procedimientos mecánicos, ópticos o electrónicos, sin permiso escrito de parte del editor y/o CENMA.

Las opiniones expresadas en esta publicación son de exclusiva responsabilidad del(los) autor(es) y no representan necesariamente las del Centro Nacional del Medio Ambiente.

EDITOR

Manuel A. Leiva-Guzmán

CO-EDITORES

Marly López Correa
Jaime Durán Oportus

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

Paola Escobar Sánchez

ISBN: 956-310-435-8

Se terminó de imprimir esta Primera Edición de 600 ejemplares, en los talleres de imprenta Aquaprint en Noviembre de 2006

CENTRO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Avenida Larraín 9975 La Reina,
Santiago- CHILE
788-0096 LA REINA
Teléfono: (56-2) 299-4170
Fax : (56-2) 299-4172

<http://www.materialesdereferencia.cl>

<http://www.cenma.cl>

“Errare humanum est, perseverare autem diabolicum”

Lucius Annaeus Seneca
Filósofo de la Antigua Roma
(4 a.C. - 65 d.C.)

PRESENTACIÓN

El presente libro –“Materiales de referencia y comparaciones interlaboratorios. Herramientas para el control de la calidad en laboratorios de ensayo”- es uno de los productos del proyecto, de tres años, desarrollado por el Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental (LQRMA) del Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) de la Universidad de Chile, cuyo objetivo fue el de desarrollar e implementar en CENMA un Laboratorio de Referencia en metrología química. El objetivo del presente volumen es el diseminar el conocimiento científico y técnico en el campo de la metrología en investigadores, técnicos, profesionales y público en general.

Los trabajos presentados en este libro son el resultado de comunicaciones enviadas por expertos en metrología de numerosos centros, institutos de metrología y/o acreditación, así como de prestigiosas universidades. Quienes aceptando nuestra invitación abierta se sumaron a esta iniciativa académica aportando de forma entusiasta y generosa su colaboración. A todos ellos les damos nuestros sinceros agradecimientos.

Los artículos incluidos en este volumen han sido agrupados en dos capítulos titulados “Lineamientos y tendencias” y “Aplicaciones y Desarrollo”. El primero de ellos se presentan y discuten tanto indicaciones e interpretaciones de normas y guías como desarrollos y futuras tendencias de la metrología y de la trazabilidad de las medidas. En el segundo capítulo se presentan diferentes experiencias prácticas relacionadas con la elaboración y uso de materiales de referencia y aplicación de comparaciones interlaboratorio como pruebas de aptitud.

CENMA agradece el soporte financiero otorgado por Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) para implementar el proyecto “Establecimiento de un Laboratorio de Referencia para Mediciones químicas en CENMA”, el que permitió expandir e incrementar las capacidades humanas y de infraestructura para responder al urgente desafío de país como es el desarrollo de la metrología en general, y en particular en el área medio ambiental.

CENMA por lo tanto hoy esta equipado y confiado, en poder contribuir al rápido y sólido desarrollo de la metrología en Chile, con los mas altos estándares de calidad y para con ello satisfacer su mandato de proporcionar soporte al sistema de gestión medio ambiental, y a instituciones públicas y privadas. De este modo, el centro participará activamente para apoyar los esfuerzos del Ministerio de Economía, que a través del Instituto Nacional de Normalización (INN) y CORFO, esta realizando para promover e impulsar el desarrollo de la infraestructura necesaria en el país a fin de implementar la red nacional de la metrología.

Este libro es presentado por CENMA con la esperanza de contribuir y promover un rápido desarrollo de la metrología en Chile y Latinoamérica y permita motivar la colaboración, transferencia tecnológica y de información entre los países de la región.

PRESENTATION

This book - “Reference Materials and Interlaboratories Comparisons. Tools for the quality control in testing laboratories”- is one of the products of a three-year project conducted by the Environmental Chemistry and Reference Laboratory (LQRMA) of the National Center for the Environment (CENMA) of the University of Chile, aimed to developing its capacities as a reference laboratory in environmental chemistry and metrology. The objective of this volume is to disseminate technical and scientific knowledge on the field of chemical metrology to researchers, practitioners, professionals and public in general.

The works included in this book are the result of free-flowing communication among experts in metrology from centers, institutes and metrology and/or accreditation laboratories, as well as prestigious universities. They accepted our open invitation to be part of this academic initiative and provided generous collaboration and enthusiastic support, which made possible the successful completion of the book. To all of them we offer our sincere gratitude.

The papers included in this volume have been grouped in two chapters: “Lineamientos y tendencias” [Guidelines and trends] and “Aplicaciones y Desarrollo” [Applications and development]. The first of them presents and discusses indications and interpretations given to regulations and guidelines together with indications regarding current and future trends in the area of metrology and measurement traceability. In the second chapter different experiences are presented regarding both, the elaboration and use of reference materials as well as the application of inter-laboratory comparisons as aptitude tests.





CENMA acknowledges the financial support (Grant N° 03C9XC-05) from the Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) [the national Production Development Corporation] to implement its project “Establishment of a Reference Laboratory for Environmental Chemical Measurements in CENMA”, which allowed it to expand and increase its human and infrastructure capacities to respond to the urgent national challenge of developing chemical metrology, particularly in the environmental area.

CENMA today is therefore equipped and also committed to contribute to the rapid and solid development and expansion of metrology in Chile, complying always with the highest quality standards, and fulfilling its mandate of providing support to the National System of Environmental Management, the national government and the private sector. Thus, the Center will actively participate to support the efforts of the Economy Ministry, which through the Instituto Nacional de Normalización [National Institute of Normalization] and CORFO, is promoting and encouraging the creation of the infrastructure required in the country to developing the National Metrology Network.

This book is presented by CENMA with the hope that it will be useful and contribute to foster and speed up the development of chemical metrology in Chile and Latin America and will also motivate future collaboration, technological transference and information sharing between countries in the region.



Dr. Manuel A. Leiva Guzmán
Jefe del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental
Centro Nacional del Medio Ambiente
Head of Laboratory
Environmental Chemistry and Reference Laboratory
National Center for the Environment

I. Lineamientos y Tendencias		
Guidelines and Trends	7	
II. Aplicaciones y Desarrollo		
Applications and Development	53	
III. Glosario		
Glosary	97	
IV. Colaboradores		
Collaborators	103	



I. LINEAMIENTOS Y TENDENCIAS

Guidelines And Trends

I.	METROLOGÍA QUÍMICA, TENDENCIAS Y DESAFÍOS METROLOGY IN CHEMISTRY, TRENDS AND CHALLENGES	8
II.	DETERMINACIÓN DE LA TRAZABILIDAD EN MEDIDAS QUÍMICAS TRAZABILITY DETERMINATION IN CHEMICAL MEASUREMENTS	16
III.	METROLOGÍA DEL ANÁLISIS CUALITATIVO METROLOGY OF THE CUALITATIVE ANALYSIS	19
IV.	INCERTIDUMBRE: SU ESTIMACIÓN SEGÚN LAS GUÍAS, Y EL PAPEL DE MATERIALES DE REFERENCIA UNCERTAINTY: A ESTIMATION ACORDING TO GUIDES, AND THE PLAY OF THE REFERENCE MATERIALS	23
V.	PRECISIONES SOBRE LA EXACTITUD Y OTROS TÉRMINOS RELACIONADOS PRECISIONS ON ACCURACY AND OTHER RELATED TERMS	30
VI.	REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE PRODUCTORES DE MATERIALES DE REFERENCIA REQUIREMENT FOR THE ENSURING THE COMPETENCE OF REFERENCE MATERIALS PRODUCERS	36
VII.	UTILIZACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA VALIDAR MÉTODOS DE MEDICIÓN USE OF REFERENCE MATERIAL IN VALIDATION OF MEASUREMENT METHODS	40
VIII.	ENSAYOS DE APTITUD. REQUISITO EXCLUYENTE PARA DEMOSTRAR COMPETENCIA PROFICIENCY TESTING. EXCLUDING REQUIREMENT TO SHOW COMPETENCE	44
IX.	THE EFFECT OF PROFICIENCY TESTING PARTICIPATION ON LABORATORY PERFORMANCE EFECTO DE LA PARTICIPACIÓN EN PRUEBAS DE APTITUD EN EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS	47
X.	EL PAPEL DE LA NORMALIZACIÓN EN LA TOMA INFORMADA DE DECISIONES AMBIENTALES THE ROL OF STANDARDIZATION FOR INFORMED DECISION-MAKING	50



METROLOGÍA QUÍMICA, TENDENCIAS Y DESAFÍOS

Manuel A. Leiva-Guzmán
 Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA)
 Avenida Larraín 9975, La Reina, Santiago, Chile
<http://www.materialesdereferencia.cl>
<http://www.cenma.cl>

Centro de Química Ambiental
 Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
 Casilla 653, Santiago, Chile
<http://www.ciencias.uchile.cl>

Resumen. La metrología inunda nuestro quehacer, en el ámbito legal, económico y científico técnico, y cada vez más resulta ser necesaria ya que nos brinda importantes herramientas científico-técnicas para asegurar la calidad de las mediciones. Hoy Chile requiere de una estructura e infraestructura metrológica bien definida y con claros soportes, que posibilite asegurar un desarrollo armónico en los aspectos científico, técnicos y económicos de la sociedad. El presente trabajo establece la relación entre la medida química y la metrología química como asimismo se presentan los principales desafíos y tendencias que esta área del saber demanda.

Palabras claves. metrología química, infraestructura metrológica, materiales de referencia, pruebas de aptitud

METROLOGY IN CHEMISTRY, TRENDS AND CHALLENGES

Abstract. Metrology is present in every human activity, in the legal, economic, scientific and technical areas, and every day it becomes more necessary because it offers us important scientific and technical tools to ensure quality in measurements. Today, Chile requires a defined metrological structure and infrastructure with clear supports that make it possible to ensure economic and harmonic development in scientific, technical aspects in the society. The present work establishes the relation between chemical measurement and chemical metrology, as well as the main challenges and trends this area of the knowledge imposes.

Keywords. Chemical metrology, metrological infrastructure, reference materials, proficiency testing

I. Introducción: decisiones y mediciones

La necesidad de contar con mediciones exactas en la actualidad es una premisa fundamental del desarrollo industrial y por ende, económico y comercial de nuestra sociedad. Esta demanda ha sido la piedra angular del desarrollo científico y tecnológico de la metrología, o ciencia de las medidas [1,2].

Una gran número de decisiones se basan en información obtenida de mediciones, en particular químicas, tanto cuantitativas como cualitativas, y que consideran áreas tales como:

- Monitoreo de procesos. Implica el control estadístico de técnicas empleadas en industrias para la inspección o control de calidad de productos o servicios. Ello puede incluir el aseguramiento de calidad de alimentos, suelos, aire y recursos hídricos en pos de la protección de la salud de las personas o del medio ambiente.
- Protección del consumidor. Establecer el cumplimiento y la homologación de especificaciones de un producto para poder exportarlo o importarlo y/o tranzar en el mercado.
- Desarrollo de nuevos materiales, en áreas tecnológicas emergentes como nanotecnología o de la química y farmacéutica, por mencionar algunas. En donde se deben establecer especificaciones y normativa respecto de productos y efectos en el medio ambiente.
- Cumplimiento de tratados multilaterales y/o bilaterales. Establecer el cumplimiento de tratados, tanto de comercio como de protección del medio ambiente, a escala nacional, regional e internacional, para el intercambio de productos, reducción de emisiones y/o producción de compuestos contaminantes, de modo de dar credibilidad al país en el concierto internacional. Establecer la comparabilidad de especificaciones.

II. Análisis químicos una fuente de información

El análisis químico resulta ser transversal a una amplia gama de actividades con importantes implicancias sociales y económicas. El obtener un resultado confiable a partir de la aplicación de un análisis químico, no es una tarea trivial debido a la dependencia del resultado con la metodología empleada, el tipo de muestra, su concentración, y en algunos casos, a la necesidad de aislar al analito de la matriz de la muestra. Finalmente, que este resultado responda adecuadamente a las necesidades de información requerida.

Por otro lado es necesario considerar que en la actualidad gran parte de los resultados analíticos son obtenidos a partir de mediciones instrumentales y que por lo tanto, se requiere realizar previo a la medición una adecuada calibración del instrumento en orden a obtener datos confiables y comparables [3,4].

La interferencia de la matriz en el proceso de medición es otra dificultad a salvar. Para ello, se han establecido herramientas que permiten establecer la comparabilidad y veracidad de las mediciones; siendo estas: (a) materiales de referencia y (b) comparaciones interlaboratorio. Ambas herramientas se han integrado en el proceso analítico de modo de asegurar la calidad de los resultados, tal como se muestra la figura 1.

Recordemos que un proceso analítico, consiste en un conjunto de procedimientos realizados para solucionar un determinado problema analítico. Este consta de varias etapas tales como: definición del problema, elección del método, ejecución del método y medición. El desarrollo práctico del método analítico consta de tres etapas: las operaciones previas o preliminares, pueden descomponerse en dos sub-etapas: En la primera, se realiza una *toma de muestra* representativa del material a analizar. Y en la segunda, se lleva a cabo una *transformación de la muestra* o parte de la misma, de forma que la especie o especies químicas de interés pasen in-

equivocadamente a una forma medible. Esta transformación, de ser necesaria, podría requerir etapas de separación de sustancias interferentes y etapas de reacción química que hagan más sensible y específica la medición de la señal debida al analito. En la etapa de adquisición de datos tiene cada vez más importancia la instrumentación analítica. Por último, la etapa de tratamiento de datos consiste en el procesado matemático de los datos para obtener resultados que den el valor más probable de la información buscada, así como la incertidumbre que la acompaña. La verificación del procedimiento antes descrito puede ser realizada mediante el uso de materiales de referencia y pruebas de aptitud y/o comparaciones interlaboratorios como garantía de calidad de los resultados analíticos.

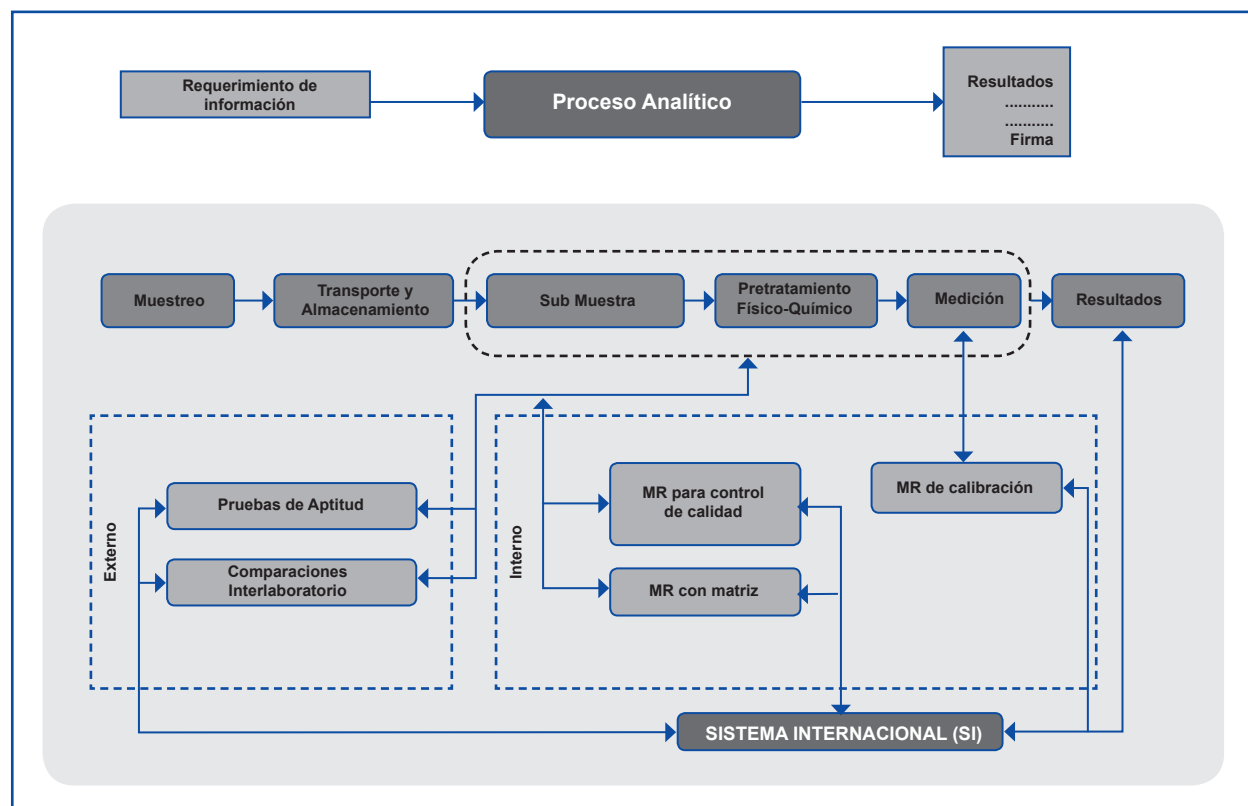


Figura 1. Descripción del uso de Materiales de Referencia y Pruebas de aptitud y/o comparaciones interlaboratorios en el proceso analítico.

III. Materiales de referencia

Un material de referencia (MR), es un material(es) o sustancia(s) que tienen una (varias) propiedad(es) suficientemente bien establecidas que pueden ser utilizados en la calibración de instrumentos de laboratorio, comprobación de métodos de medida o para la asignación de valores a materiales. Así mismo, se tienen los materiales de referencia certificados (MRC) que serán aquellos materiales de referencia en los cuales, la(s) propiedad(es) se hallan certificadas por un procedimiento técnicamente validado, acompañadas por un certificado y que tienen trazabilidad e incertidumbre establecidas [5,6]. Dependiendo de los objetivos establecidos al realizar la medición es que se puede emplear un MR o MRC.

Para la verificación de metodología analíticas, se pueden emplear MRC con matriz. Tales materiales están preparados de acuerdo a una combinación requerida de analito/matriz, que permiten la caracterización del analito en condiciones controladas, lo más cercanas a la realidad; lo que permite suponer que existe una conmutatividad entre el análisis de una muestra real y el del MRC con matriz de modo que permita verificar nuestras mediciones con una veracidad conocida y una trazabilidad adecuada a los requisitos de calidad preestablecidos para el análisis [7,8]. Es necesario tener en cuenta que el uso de MRC es costoso por un lado y por otro la selección del mismo no es fácil, dada la amplia gama que existe. Así

mismo se debe tener en cuenta que la producción de MRCs requiere de una gran cantidad de tiempo, incrementando aún más su valor.

Para obtener un MRC se requiere de establecer algunas propiedades del material tales como la: trazabilidad, homogeneidad, estabilidad y la incertidumbre asociada al parámetro certificado. [1]

IV. Comparaciones interlaboratorios

La mejor prueba de la aptitud de un laboratorio es una demostración fehaciente de ésta a través de la realización de una medición, calibración o ensayo, cuyo resultado es comparado con una referencia aceptada, la cual es considerada como una herramienta externa de evaluación (ver figura 1). Los términos prueba de aptitud y comparación se usan para designar ejercicios similares, aunque la primera generalmente implica un requisito que los laboratorios deben superar para demostrar su competencia y/o aptitud para realizar análisis, mientras que la segunda puede ser un ejercicio de control o estudio.

Naturalmente, la demostración de la aptitud de un laboratorio, comparando sus resultados con los de una referencia aceptada, depende precisamente de la confiabilidad de dicha referencia. Comúnmente, una prueba de aptitud consiste en el envío al laboratorio bajo evaluación de un

patrón, instrumento o material de referencia, cuyas características metrológicas han sido establecidas previamente por un laboratorio de referencia (LR) designado por un organismo competente o por un Instituto Nacional de Metrología (INM). Los resultados de las mediciones, que realice el laboratorio bajo evaluación pueden compararse con los valores obtenidos por el LR o INM y así obtener evidencias sobre su competencia técnica. Idealmente, se debe llevar a cabo una prueba de aptitud a cada laboratorio antes de obtener por primera vez su acreditación y posteriormente debe participar en rondas de comparación interlaboratorios, al menos, una vez cada año.

Asimismo, se debe tener en consideración que es impracticable realizar y organizar las comparaciones para cada medición rutinaria que se hacen en los laboratorios u organizar una comparación mundial para cada laboratorio que requiere de establecer la comparabilidad de sus mediciones. De allí que se requieran mecanismos que permitan realizar estas comparaciones y que a la vez permitan ligarlos con esquemas nacionales, regionales y globales.

En la mayor parte de los países industrializados, el LR o INM coordina las pruebas de aptitud en colaboración con la entidad acreditadora, pues es aquél el que normalmente cuenta con el personal mejor capacitado en metrología del país en cuestión. En algunos sistemas europeos la entidad acreditadora lleva a cabo la coordinación de estos ejercicios. La experiencia ha demostrado que los LR o INM tiene las mejores condiciones para tomar la responsabilidad de estas pruebas debido a la experiencia e independencia de su personal además de la confianza que ofrece por ser la referencia de más alta exactitud en el país.

Aún cuando se ha demostrado la eficacia del uso de este tipo de herramientas existen limitaciones técnicas y económicas que es necesario salvar para la obtención de datos analíticos de calidad, por lo que se requiere realizar otras actividades complementarias.

V. Requerimientos de calidad

Con el uso de materiales de referencia y comparaciones interlaboratorios o pruebas de aptitud se puede otorgar trazabilidad y comparabilidad a las mediciones que realizan diferentes laboratorios. La interrogante inmediata que surge de la aseveración anterior es ¿Si esta premisa es suficiente o se requieren de otras herramientas? La experiencia y conocimiento actual nos permite establecer que para controlar y asegurar la calidad de los resultados de mediciones, nunca serán suficiente las medidas que se tomen y se deberá establecer una relación de costo beneficio entre los requerimientos de información y la certeza de la misma, toda vez que las mediciones siempre están sujetas a un grado de incertidumbre. Es así que se requiere también de armonización de los sistemas y / o procesos de medición a nivel nacional regional e internacional, que aseguren el uso de:

- Procedimientos armonizados de validación de métodos analíticos que permitan asegurar la comparabilidad de los parámetros tales como límites de detección, límites de cuantificación, sensibilidad, etc. [4]
- Procedimientos para determinar la incertidumbre [3]
- Procedimientos para establecer la trazabilidad [7]
- Materiales de referencia [6], y
- Participación en pruebas de aptitud [9]

Asimismo, los laboratorios de análisis pueden suscribirse al uso de sistemas de control y aseguramiento de la calidad que presentan sus lineamientos bajo normas o guías, tales como la ISO/IEC 17025 que describe los requerimientos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración [10].

Finalmente, y en orden a establecer la comparabilidad de las mediciones se requiere de la aplicación y uso correcto del proceso analítico, establecer una adecuada cadena de trazabilidad y establecer la conmutatividad entre la muestra real y el uso de materiales de referencia. Lo anterior permite generar un triángulo virtuoso que permite asegurar la correcta toma de decisiones. Esto se esquematiza en la Figura 2.

VI. Infraestructura metrológica

En el campo de la física la trazabilidad se ha establecido a referencias ya por más de 100 años, sin embargo, en el campo de la química y de la biología ello ha resultado más difícil debido a la amplia gama de medidas que se realizan, métodos que se emplean, a la variada naturaleza químico o biológica de las muestras y la disparidad existente entre los materiales empleados en la calibración y las muestras reales. De allí que ha cobrado importancia establecer una estructura metrológica con soportes técnicos y científicos sólidos, para de ese modo, asegurar la calidad de las mediciones.

La infraestructura metrológica puede ser entendida como la totalidad del marco institucional, público o privado, que permite formular, publicar y proponer normas y guías; evidenciar la ejecución de cumplimiento de la conformidad (certificación y acreditación), asegurar la trazabilidad y mejorar la armonización de productos, procesos y servicios para sus propósitos previstos, prevenir trabas comerciales y facilitar la cooperación científico tecnológica en una nación y entre naciones.

El acuerdo internacional bajo el cual se asegura la uniformidad de las medidas es la Convención del Metro, firmada en París en 1875, y de la que resultó la creación del Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) en Sèvres. El comercio internacional de productos de alta tecnología, las comunicaciones y la navegación, los intercambios de informaciones científicas o técnicas, teóricas o aplicadas, llevadas a cabo a nivel internacional, son altamente dependientes de las medidas de precisión [2,11]. En efecto, todo proceso de fabricación de un producto depende estrechamente de la posibilidad de trazar la medida a los patrones nacionales y, en su caso, a los internacionales. Todo ello exige implícitamente mejorar continuamente la uniformidad y la precisión de las medidas; este es el objetivo del BIPM, y aquél al que se consagra en estrecha relación con los laboratorios de referencia (LR) o Institutos de Metrología Nacionales (IMN).

Existen otras organizaciones ligadas a la metrología, acreditación y normalización, tanto regionales como globales que otorgan soporte metrológico, tales como: la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML) ó Programa de Metrología de Asia Pacífico (APMP por su acrónimo en inglés), la Organización Mundial de Comercio (WTO, por su acrónimo en inglés); la Organización Internacional para la Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés), Comisión Electrotécnica Internacional (IEC por su acrónimo en inglés); Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC por su acrónimo en inglés) y el Foro Internacional de Acreditación (IAF, por sus siglas en inglés).

En el Hemisferio Occidental, los Organismos Nacionales de Metrología de 34 países se han asociado para formar el Sistema Interamericano de Metrología (SIM). El SIM trabaja y se coordina en base a 5 subregiones que responden a los 5 bloques económico-comerciales más importantes del Hemisferio Occidental. Los bloques de actividades metrológicas son: NORAMET (Norte América), CAMET (Centro América), CARIMET (Caribe), ANDIMET (Grupo Andino) y SURAMET (América del Sur). Éste último conformado por: Argentina, Brasil, Chile, Paraguay y Uruguay. En el resto del mundo existen organismos regionales equivalentes [2].

En general, en todos los países se reconoce la necesidad de tener, a escala nacional, una estructura coherente que organice los aspectos variados y complementarios de la metrología, la que se ha traducido en el desarrollo e implementación de Laboratorios de Referencia (LR) o Institutos Nacionales de Metrología (INM) que usualmente operan en estrecha colaboración con los organismos de acreditación.

Los LR e INM permiten la existencia de estructuras e infraestructura reconocidas mutuamente entre naciones y son capaces de efectuar y de controlar las medidas de todo tipo, y entre otras:

- el desarrollo con bases científicas y técnicas para las medidas futuras, realizando investigación fundamental y aplicada;
- mantienen los patrones nacionales y desarrollan técnicas de medida de las Magnitudes Fundamentales y Derivadas;
- se abocan a la producción y desarrollo de materiales de referencia y en algunos casos son proveedores de pruebas de aptitud.
- aseguran una cadena de trazabilidad, reconocida entre naciones.
- participan en intercomparaciones internacionales que garantizan el acuerdo internacional y reconocimiento mutuo entre países y la trazabilidad;
- diseminan patrones y materiales de referencia, proviendo de un servicio de medidas a las instituciones o personas que necesiten calibraciones del más alto nivel.
- Proveen de los mecanismos para la divulgación y educación en la sociedad sobre la importancia de la metrología.

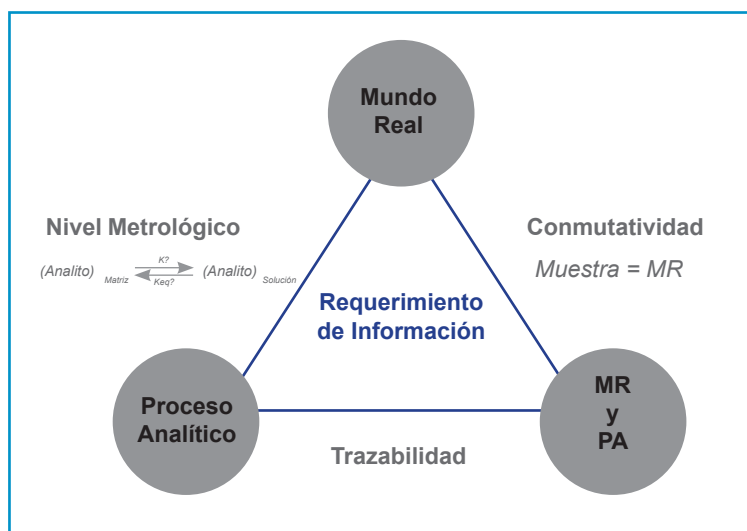


Figura 2. Triángulo virtuoso para la adecuada resolución de problemas analíticos y/o requerimientos de información. (Imagen modificada de The Use of Reference Materials in international Reference Measurement Systems and for Comparison of Analytical Data; H. Emons; Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium <http://www.irmm.jrc.be>)

Existen INM de reconocido prestigio y de nivel mundial abocadas al desarrollo de la metrología tales como: el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) en Estados Unidos de Norte América, el Consejo Nacional de Investigación (NRC por sus siglas en inglés) de Canadá, el Centro Nacional de Metrología (CENAM) en México y el Instituto Nacional de Metrología del Japón (NMIJ por sus siglas en inglés), el Laboratorio Gubernamental de Química (LGC, por sus siglas en inglés) en Reino Unido, el Instituto Nacional de Metrología Alemán (PTB, por sus siglas en alemán); en Sudamérica destaca el Instituto de Metrología del Brasil (INMETRO). Así mismo existen organismos multinacionales tales como La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) y el Instituto de Materiales de Referencia y Medida (IRMM) de la Unión Europea.

La relación entre los organismos internacionales y nacionales que permiten comparar especificaciones y requerimientos de productos y servicios se presenta en la figura 3. Es así que la comparabilidad es asegurada por los organismos internacionales, y seguida por entidades nacionales que la diseminan hasta los usuarios o consumidores del producto y/o servicio en cuestión.

Bajo el modelo establecido, y aceptado internacionalmente, el puente que permite establecer la comparabilidad y trazabilidad de las medidas a nivel nacional e internacional son el uso adecuado de materiales de referencias y la participación en pruebas de aptitud en los laboratorios de ensayo, sumado a acuerdos de reconocimiento mutuo y a los pilares que resultan ser los LR e INM, lo que puede ser racionalizado mediante la siguiente figura (ver figura 4).

Hasta 1997 Chile no contaba con ninguna infraestructura pública capaz de garantizar que las magnitudes de la producción nacional se ajustaban a los patrones internacionales. De allí que se crea la Red Nacional de Metrología (RNM), que esta conformada por un conjunto de laboratorios públicos y privados que, coordinados por el Instituto Nacional de Normalización (INN) [13], ofrecen referencias de medición exactas en magnitudes físicas y químicas en el futuro [14]. Integran la RNM, el Ministerio de Economía, como su autoridad nacional; el Instituto Nacional de Normalización (INN), como Unidad de Coordinación y Supervisión (UCS) de la Red Nacional de Metrología, que supervisa los laboratorios que custodian patrones; y los Laboratorios Custodios de Patrones Nacionales (LCPN), instituciones de reconocido prestigio, dotadas de capacidades técnicas y equipos de última generación.

Las funciones de la Red, en el área de la química y de la física, son: ser custodia de patrones nacionales; mantener la trazabilidad internacional de patrones y calibraciones; preparar y/o administrar material de referencia; validar métodos analíticos; participar en rondas internacionales, establecer un laboratorio piloto de rondas nacionales; realizar transferencia tecnológica y capacitación; difundir el uso de la metrología.

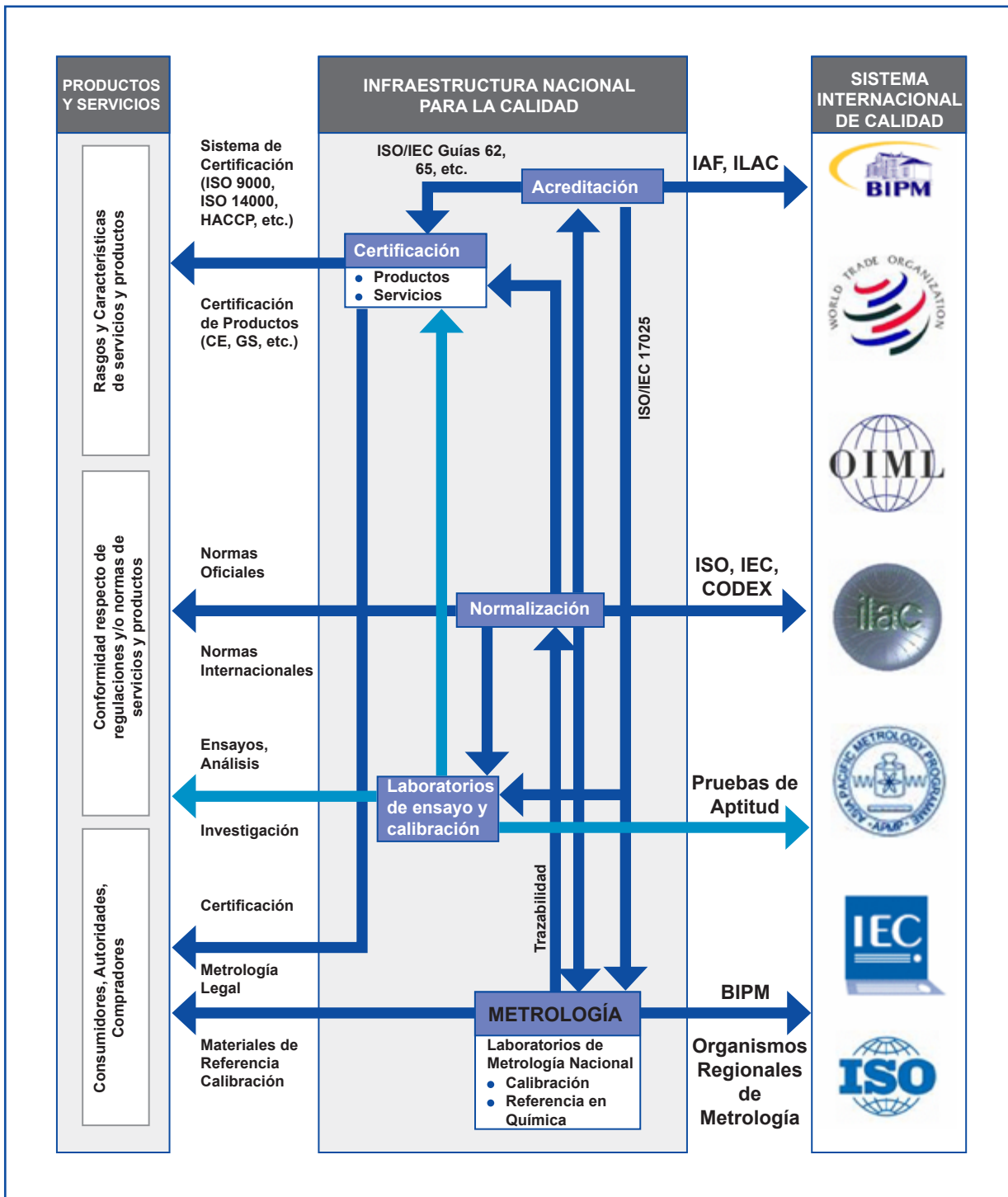


Figura 3. Infraestructura de la calidad a nivel internacional y nacional (modificado de "Infraestructura de la Calidad" Cooperación técnica internacional del Instituto de Metrología Alemán (PTB).

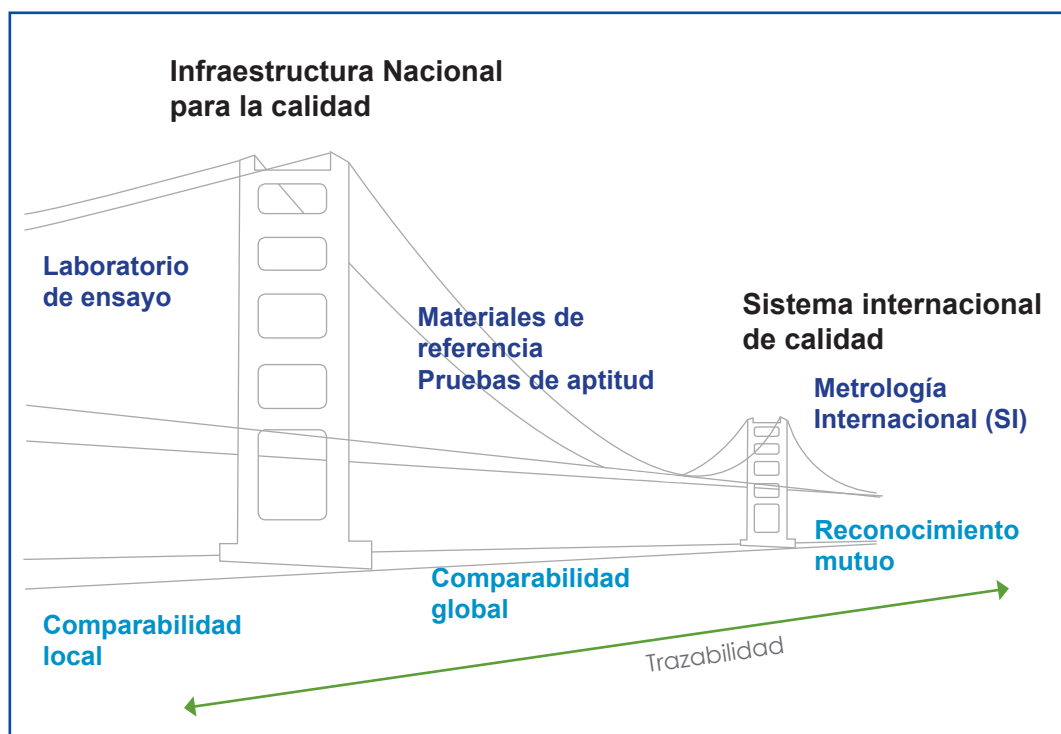


Figura 4. Puente de la comparabilidad y trazabilidad local y global

En el ámbito de la RNM, el Estado de Chile ha invertido más de US\$ 10,5 millones para dotar y consolidar la Red, principalmente en el área física. En el caso de la implementación de la metrología química, entre los años 2001 se inició el Proyecto FDI-CORFO para establecer las bases del Sistema Nacional de Metrología Química y en el cual se evaluaron las capacidades en términos analíticos, las necesidades de los usuarios de servicios analíticos y de sectores prioritarios. Se designan como instituciones pilotos de esta Red, en el área de la química, a la Corporación del Cobre (CODELCO) Fundación Chile, la Comisión de Energía Nuclear (CCHEN) y el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) a través de sus laboratorios de Química, Microbiología y Referencia Medio Ambiental.

La eficacia de la Red Nacional de Metrología depende, en gran medida, de la capacidad de los diferentes laboratorios para complementarse entre sí y ofrecer servicios útiles para las empresas productivas. Y de la capacidad y voluntad del Estado de Chile para actualizar, en más de un siglo y medio, la ley de metrología vigente en el país.

VII. Desafíos de la metrología química

Teniendo en consideración los temas previamente tratados, queda de manifiesto que existen áreas que requieren de un mayor soporte y estudio, como así mismo de su armonización. Dentro de estas áreas podemos mencionar:

- **Medición de la Incertidumbre.** Se requiere establecer la incertidumbre como un requerimiento de la trazabilidad y de estrategias para la estimación de la incertidumbre en métodos de rutina y a lo largo de todo el proceso analítico. De allí que se deben mejorar el entendimiento de estrategias de estimación de la incertidumbre.
- **Legislación en metrología.** Se requiere avanzar en el desarrollo de un marco legal que permita el desarrollo, diseminación y aplicación de la metrología en el ámbito comercial de modo que las mediciones puedan ser defendibles no sólo científicamente sino también, legalmente. Estos conceptos aparecen generalmente en las legislaciones de algunos países, pero no han sido adaptados a las exigencias económicas y sociales actuales. Tal es el caso de Chile que cuenta con una ley de metrología antigua y que debe actualizarse con urgencia para incorporar los nuevos conceptos en esta área.
- **Trazabilidad de las mediciones.** No es claro que en el campo de los laboratorios se cuente con procedimientos y mecanismos adecuados para establecer una cadena de trazabilidad; lo que implica que no es claro el nivel de entendimiento de este concepto. De este modo la difusión de la metrología química resulta fundamental.
- **Establecimiento de la Infraestructura de soporte a la Metrología.** Una infraestructura básica, reconocida mutuamente por las naciones, que permita establecer, adecuadamente y unívocamente, la cadena de trazabilidad de las mediciones, y que considere su sustentabilidad en el tiempo, es fundamental para el desarrollo de la metrología.
- **Comparaciones Interlaboratorios y/o Pruebas de aptitud.** Existe consenso en la actualidad que no hay mejor evaluación de la conformidad de un laboratorio que realizar una medición, de allí que algunos países hayan incorporado este tipo de pruebas a su sistema de acreditación como una exigencia más del mismo. Estas evaluaciones no siempre tienen los mismos criterios de conformidad y la forma de evaluar no siempre es la misma. Por lo anterior, es necesario unificar criterios respecto del uso de este tipo de herramientas. Por otra parte, y dado que este tipo de comparaciones

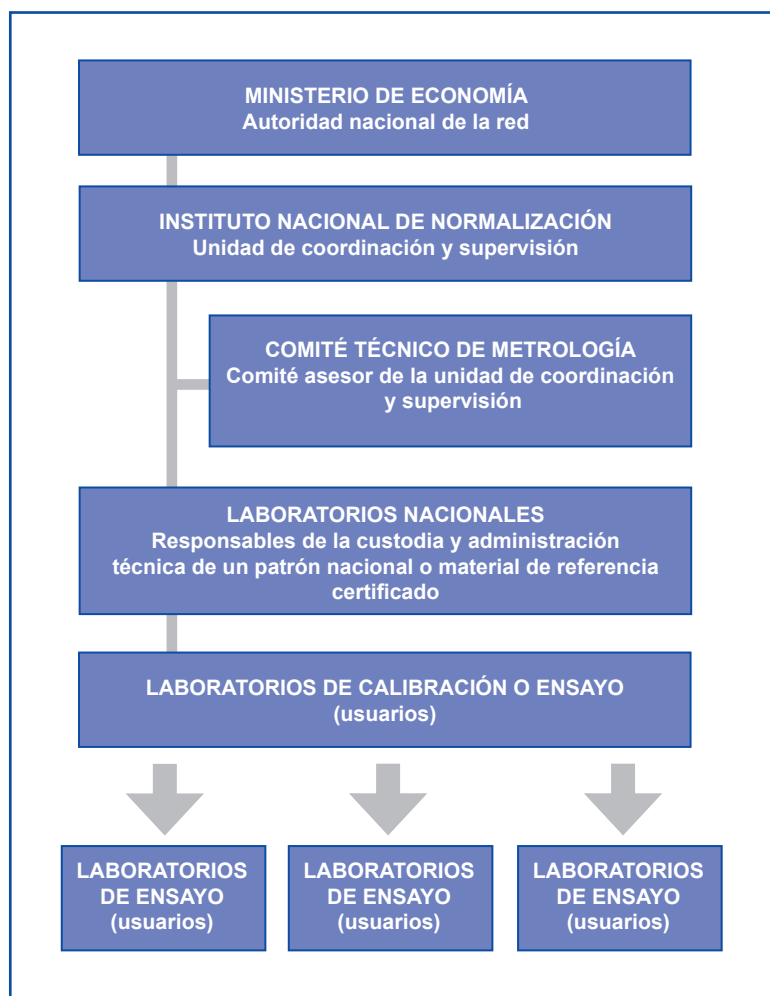


Figura 5. Estructura de la Red Nacional de Metrología (Imagen tomada de <http://www.inn.cl>)

se emplea para asignar valores a materiales de referencia certificados, éstos deben ser establecidos con criterios científico técnicos y se deben establecer claramente las limitaciones de este tipo de procedimientos.

- **Trazabilidad y comparabilidad de métodos cualitativos.** Existe una gran cantidad de metodologías analíticas que tienen su base en respuestas binarias (SI/NO) en donde los conceptos de incertidumbre son algo difusos ya que el soporte metroológico es insuficiente. De allí que su desarrollo es necesario y fundamental para asegurar la trazabilidad y la comparabilidad de mediciones realizadas con estos métodos.
- **Desarrollo de materiales de referencia.** El desarrollo de materiales de referencia certificados con la menor incertidumbre y que aborden el gran número de aplicaciones que son necesarios en diferentes áreas sectoriales debe ser una prioridad. De allí que se requiera contar con materiales de referencia con matriz acorde a las exigencias y realidades para cumplir con los requisitos de calidad de las mediciones analíticas de un país y/o región.
- **Desarrollo y validación de métodos primarios.** En química resulta difícil establecer métodos primarios de medición, dada las exigencias que éstos deben cumplir [15], y sólo se cuenta con pocas de estas metodologías. Los resultados que proveen resultados son los que presentan una menor incertidumbre y son directamente trazables al sistema internacional de medidas. Por lo anterior, resulta importante el desarrollo y aplicación de este tipo de metodologías.
- **Validación de métodos y el efecto de la matriz.** Dada la complejidad del proceso de medición analítica que pase por sucesivas etapas hasta llegar al proceso de medición, las cuales pueden ser influenciadas por la naturaleza química o física de la muestra y que resulta en mediciones inexactas e imprecisas es un tema que no ha sido desarro-

llado aún adecuadamente aunque existen variadas aproximaciones para abordar este problema. Asimismo la influencia del efecto de la matriz en la validación debe ser considerado de modo que la medición sea lo más veraz posible y representativa de la muestra real.

- **Transferencia tecnológica.** Cuando hablamos de armonización y/o normalización, necesariamente debe considerarse la transferencia tecnológica entre las naciones, más aún si éstas presentan desarrollos tecnológicos dispares. Se requiere fomentar este tipo de transferencia mediante acuerdos bi o multilaterales de cooperación en estas áreas y fortalecer de ese modo un desarrollo eficaz y armónico.
- **Diseminación y educación.** El desarrollo de guías, normas y documentos relacionados con la trazabilidad y metrología son un indicativo que por un lado deja de manifiesto la necesidad de extender el uso de conceptos y por otro, la necesidad de la armonización de métodos de validación, uso de materiales de referencia y de buenas prácticas.
- **Nuevos materiales en Nano- y bio-tecnología.** En la última década el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales hace necesario el desarrollo y avance de nuevas metodologías para realizar aplicaciones en metrología. La nanotecnología requiere de materiales de referencia que permitan establecer propiedades que pueden verse modificadas por el tamaño. Asimismo no se conoce el efecto de materiales nanométricos en el medio ambiente o su ecotoxicología. En el caso de la biotecnología es necesario desarrollar métodos de validación y establecer parámetros para evaluar la calidad de las mediciones.

VIII. Comentarios finales

Se han generado mecanismos que permiten establecer la comparabilidad y trazabilidad de las mediciones y que se basan en la metrología química. De este modo podemos indicar, y sin caer en un reduccionismo deformante, que el objetivo de la metrología es procurar reglas y lineamientos para realizar y reportar un resultado de análisis, que sin lugar a dudas este tan cercanos a la realidad que permita responder adecuadamente a preguntas y/o requerimientos de información solicitados y finalmente de ese modo, permitan realizar una correcta toma de decisiones, con un nivel de incertidumbre adecuado.

En la metrología, en particular la química, se debe contar con un soporte científico-técnico y una infraestructura adecuada que permita garantizar la calidad de productos y servicios a nivel nacional e internacional. Es esta infraestructura la que en definitiva, brinda los pilares para establecer la comparabilidad y trazabilidad de productos y servicios desde el nivel local al global y que debe estar garantizada por el estado, debido a su importancia estratégica para el desarrollo del país.

La metrología está en constante evolución y requiere de un mayor desarrollo, el cual, debe ir sin lugar a dudas a la par del desarrollo social, económico y científico que hemos experimentado a nivel global en la segunda mitad del siglo XX y en los albores del siglo XXI.

IX. Agradecimientos

El autor agradece el financiamiento CORFO otorgado mediante el fondo de Desarrollo e Innovación, al proyecto "Laboratorio de Referencia para Mediciones Químicas Medio Ambientales en CENMA", Grant N° 03C9XC-05. Así mismo, agradece al Sr. Jaime Durán por los comentarios y aportes realizados a este trabajo, y también a las aco-taciones de Gipsy Larenas.

X. Referencias y notas

- [1] Rocío M. Marbán, Julio A. Pellecer C. Metrología para No-Metrólogos, Segunda Edición 2002, ISBN 99922-770-0-9.
- [2] Preben Howarth: "Metrology in short", Primera edición 1999, ISBN 87-988154-0-7.
- [3] GUM: 1995 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML) "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement".
- [4] LGC/VAM: Development and harmonisation of measurement uncertainty principles. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. 2000.
- [5] ISO Guide 30:1992, "Terms and definitions used in connection with reference materials", ISO (1992), Ginebra.
- [6] ISO Guide 33:2000, "Uses of certified reference materials", ISO (2000), Ginebra.
- [7] ILAC-P10:2002 "ILAC Policy on Traceability of Measurement Results".
- [8] ILAC-G2:1994: "Traceability of Measurements"
- [9] ILAC-G22:2004 Use of Proficiency Testing as a Tool for Accreditation in Testing
- [10] ISO/IEC 17025:2005, "General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories"
- [11] R. Verdugo, "Gestión y administración de laboratorios químicos", Apuntes II del Curso Internacional: "Gestión y Política Ambiental para Latinoamérica y el Caribe", CENMA, Agosto 2004.
- [12] ILAC-G12:2000 "Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Material Producers".
- [13] Instituto Nacional de Normalización (INN), Calidad: Un proyecto país, Memoria 2004 de INN.
- [14] Subsecretaría de economía, fomento y reconstrucción, Innovar en Chile. Programa de desarrollo e innovación tecnológica 2001-2006, Santiago, 2005, I.S.B.N.: 956-7725-03-9.
- [15] Método que tiene un sustento científico excepcional y que es lo suficientemente exacto para permitir la determinación de una característica dada para la certificación de un material de referencia. Tal método debe tener una fundamentación teórica firme de modo que el error sistemático sea insignificante concerniente al uso previsto.

DETERMINACIÓN DE LA TRAZABILIDAD EN MEDIDAS QUÍMICAS

Jordi Riu, Alicia Maroto, Ricard Boqué y F. Xavier Rius
Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, Universidad Rovira i Virgili
C/ Marcel·lí Domingo, s/n. 43007 – Tarragona, España
<http://www.quimica.urv.es/quimio>

Resumen. La trazabilidad es uno de los parámetros de calidad básicos que debe acompañar a todo resultado químico, ya que permite afianzar la confianza del cliente en nuestros resultados. La trazabilidad se consigue mediante la comparación de los resultados proporcionados por nuestro método analítico con una referencia adecuada. Si la referencia es de elevada calidad metroológica idealmente podremos trazar, podremos seguir el rastro de nuestros resultados hasta la unidad del sistema internacional para la cantidad de sustancia, el mol. La trazabilidad, asegurada de esta forma, se podrá asociar a resultados futuros siempre que el laboratorio aplique el método en condiciones de garantías de calidad.

Palabras Clave. Trazabilidad, metrología, referencia.

TRAZABILITY DETERMINATION IN CHEMICAL MEASUREMENTS

Abstract. Traceability is one of the basic quality parameters that must be linked with every chemical result, so that customers can rely on our results. Traceability is achieved by comparing the results of our analytical method with the ones of a suitable reference. If the reference has a high metrological quality, we can ideally trace, we can follow the path of our results to the unit of the international system for the amount of substance, the mole. Traceability, assessed in this way, will be valid for future results whenever the laboratory applies the method in conditions of quality assurance.

Keywords. Traceability, metrology, reference.

I. Introducción

El concepto de trazabilidad, de acuerdo al Vocabulario Internacional de Metrología, VIM [1], se define como la “propiedad del resultado de una medición, o el valor de un estándar, que consiste en que se pueda establecer el resultado previsible de su comparación directa con los patrones apropiados, generalmente nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, todas con incertidumbres conocidas”. La importancia de este parámetro es clave en tanto que asegura la comparabilidad entre resultados. Esta capacidad de confiar en los resultados asignados a cualquier parámetro de una muestra o producto, en tanto que son comparables a los obtenidos por otro laboratorio que muestre una trazabilidad semejante, es una de las claves que permite explicar los niveles del comercio actual.

¿Qué significa el concepto de trazabilidad aplicado a los resultados de medida químicos? ¿Podemos asegurar la trazabilidad de nuestro resultado al mol, unidad fundamental de medida de la cantidad de sustancia en el sistema internacional (SI)? ¿Cómo se traslada el concepto de trazabilidad al mundo real del laboratorio de análisis? ¿Cómo se comprueba esta propiedad? ¿Con qué nivel de exigencia? Todas estas preguntas son las que pretendemos contestar en el presente artículo.

II. La trazabilidad en los análisis químicos

En los siguientes puntos iremos desgranando las palabras claves de la definición de trazabilidad, aplicándola a las medidas químicas.

II.1. Trazabilidad es la propiedad del resultado de una medición

Siendo rigurosos, la trazabilidad es una propiedad del resultado de una medición. Sin embargo, por extensión la palabra trazabilidad también se aplica a muestras (se ha de asegurar que el resultado proporcionado corresponde a aquella muestra analizada), a métodos analíticos (aquellos que proporcionan resultados trazables), a procedimientos (en el sentido que se han de seguir exactamente todos los pasos realizados con el método analítico en el laboratorio hasta obtener el resultado registrado), incluso a documentos (en el sentido que puedan seguirse documentadamente todos los pasos realizados hasta obtener un resultado).

Ahora bien, sabemos que el resultado de medida químico se obtiene normalmente como la suma de diversas etapas que pueden ir desde la toma de muestra hasta los cálculos finales. Deberíamos tener trazabilidad en todas las etapas, pero frecuentemente es imposible determinar la trazabilidad de cada etapa. Esto contrasta con los resultados de tipo físico [2], los cuales se obtienen generalmente mediante un procedimiento que consta de una sola etapa relevante, la medida instrumental, y por lo tanto la verificación de la trazabilidad de los resultados suele depender directamente de la etapa de calibración instrumental. En medidas químicas, un concepto clave para asegurar la trazabilidad es “referencia”, como vamos a ver en el siguiente punto.

II.2. Patrones adecuados

En este punto tenemos que ser conscientes del concepto genérico de patrón, en el sentido de referencia. Cuando la definición de trazabilidad se refiere a “patrón”, no tiene por qué necesariamente referirse únicamente al concepto de patrón que se conoce tradicionalmente, es decir, una determinada sustancia pura sin ningún otro analito o interferencia presente. Por lo tanto, en la definición de trazabilidad asimilaremos patrón a referencia. Referencias hay de muchos tipos, y lógicamente, no todas nos permitirán conseguir los mismos niveles de trazabilidad. A continuación, vamos a describir brevemente las referencias más importantes. En la Figura 1 se puede observar una clasificación de referencias y la conexión de cada una de ellas con la pirámide metroológica, es decir, una jerarquía de referencias agrupadas en orden de importancia según su nivel de trazabilidad y el valor de la incertidumbre que tienen asignada.

Según la Figura 1, la mejor referencia la constituyen los métodos definitivos o absolutos. Es decir, la mejor forma de verificar la trazabilidad de nuestros resultados es comparar los resultados del análisis de una muestra representativa mediante nuestro procedimiento analítico (con el que realizaremos los análisis sobre futuras muestras desconocidas en nuestro laboratorio), con los resultados del análisis de la misma muestra mediante un método definitivo. Los métodos definitivos son aquellos que por definición se pueden trazar directamente al mol. Son la espectrometría de masas con dilución iso-

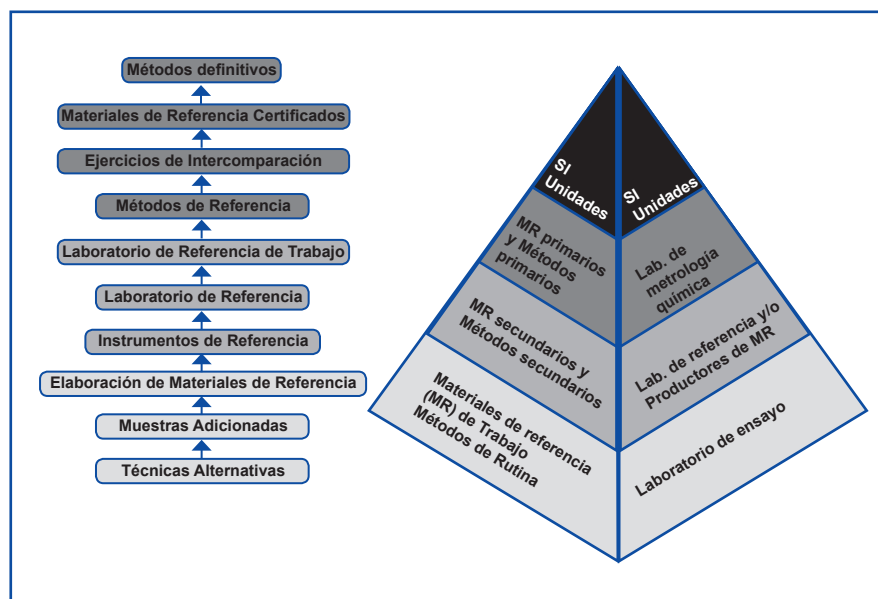


Figura 1. Jerarquía de referencias y la pirámide metrológica

tópica, la volumetría, la coulombimetría, la gravimetría, un grupo de métodos coligativos (incluyendo la disminución de la presión de vapor, aumento del punto de fusión, disminución de la temperatura de ebullición y la presión osmótica), y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear. [3-4]. La utilización de uno de estos métodos supone la mejor referencia posible, siempre que estos sean aplicados en condiciones rigurosas de garantías de calidad. Estas condiciones rigurosas, junto con la dificultad de aplicación de alguno de los métodos definitivos o el reducido ámbito de aplicación de otros, son el motivo por los que, a pesar de ser teóricamente la mejor referencia posible, los métodos definitivos se utilicen muy poco para verificar la trazabilidad de los resultados químicos.

Por otra parte, en análisis de muestras reales, en muchas ocasiones es imposible lograr la trazabilidad al mol por la propia definición del mensurando. Pensemos, por ejemplo en la determinación de proteína en piensos. ¿Cómo mediaríamos un mol de proteína? Otros ejemplos serían, el índice de octano en gasolinas o la determinación de materia grasa en un preparado farmacéutico. También, en estos casos es imposible lograr la trazabilidad teórica al mol.

La siguiente referencia en orden de importancia metrológica, son los materiales de referencia certificados (MRC). Un material de referencia certificado, según definición de la ISO [3], es un material o sustancia que tiene certificadas una o varias de sus propiedades por procedimientos técnicamente válidos llevados a cabo por un organismo competente de manera que permite su uso para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico o asignar valores a un material o sistema.

Siguiendo con la Figura 1, la siguiente referencia en orden de importancia lo constituyen los ejercicios interlaboratorio. Existen tres tipos principales de ejercicios interlaboratorio (de acuerdo a los objetivos que quieran conseguirse): los ensayos de aptitud, los ejercicios colaborativos y los ejercicios de certificación de materiales de referencia. Los ejercicios interlaboratorio más utilizados por la mayoría de laboratorios son los ensayos de aptitud, los cuales evalúan el buen funcionamiento de los laboratorios para obtener una visión general de los errores en un grupo de laboratorios, miden la calidad de un laboratorio individual, aseguran que cada grupo de laboratorios consigue una exactitud aceptable y que los errores están bajo control estadístico y estimulan el interés en la calidad de los datos.

En un nivel inferior en la jerarquía de referencias, pero aún siendo una de las mejores referencias posibles en la práctica, se encuentran los métodos de referencia. En este caso, la verificación de la trazabilidad se lleva a cabo comparando los resultados obtenidos analizando

una muestra representativa mediante el procedimiento de ensayo que queremos validar, con los resultados obtenidos analizando la misma muestra mediante un método de referencia, que suele ser un método normalizado o un método oficial de análisis (validado por alguna organización, generalmente de reconocido prestigio).

Estas cuatro referencias que hemos comentado constituyen las mejores referencias que podemos utilizar en el proceso de verificación de la trazabilidad de nuestros resultados. Estas referencias son, en todos los casos, externas a nuestro laboratorio, con lo que la comparación de nuestros resultados con ellas tiene un valor metrológico más elevado. Pero hay muchas otras referencias, tal como se puede ver en la Figura 1. No siempre es necesario utilizar una referencia de nivel metrológico elevado (y generalmente de costo elevado) para verificar la trazabilidad de nuestros resultados. Tan sólo en aquellos casos en los que sea necesario asegurar lo mejor posible la trazabilidad de nuestros resultados (por ejemplo en procesos de acreditación de un ensayo químico o cuando interesan resultados muy fiables) será necesario utilizar una de estas referencias. De hecho, una de las referencias más utilizadas, a pesar de encontrarse en uno de los niveles inferiores dentro de la escala de referencias, son las muestras adicionadas. Esta técnica consiste en analizar una muestra representativa a la cual se le ha añadido una cantidad conocida del analito en estudio. La trazabilidad se verifica a través del porcentaje de analito recuperado, es decir la relación entre la cantidad encontrada y la cantidad adicionada. Existen diferentes modalidades, puesto que la muestra adicionada puede contener o no de antemano el analito en cuestión. Además, la adición puede hacerse a uno o varios niveles de concentración.

II.3. Comparación mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales

Una vez que hemos seleccionado la referencia que mejor se adecua a nuestras necesidades para verificar la trazabilidad de nuestros resultados, hemos de proceder a la comparación entre la referencia y los resultados proporcionados con nuestro procedimiento analítico para asegurar de una manera efectiva la trazabilidad de nuestros resultados a la referencia. A diferencia de la verificación de la trazabilidad en medidas físicas, donde se suele tener una cadena ininterrumpida de comparaciones reales [4], en medidas químicas se suele tener una sola comparación con la referencia utilizada. La forma de asegurar la trazabilidad puede variar ligeramente dependiendo de la referencia utilizada, aunque siempre seguirá unos parámetros generales. Por ejemplo, en la Figura 2 se puede observar el esquema para verificar la trazabilidad de un procedimiento analítico utilizando como referencia un material de referencia certificado.

Similarmente, en la Figura 3 se presenta el esquema para verificar la trazabilidad de un procedimiento analítico utilizando como referencia un método de referencia. Tanto en un caso como en el otro, es importante puntualizar que no se debería proceder al análisis de muestras desconocidas hasta que no se haya verificado la trazabilidad del procedimiento analítico.

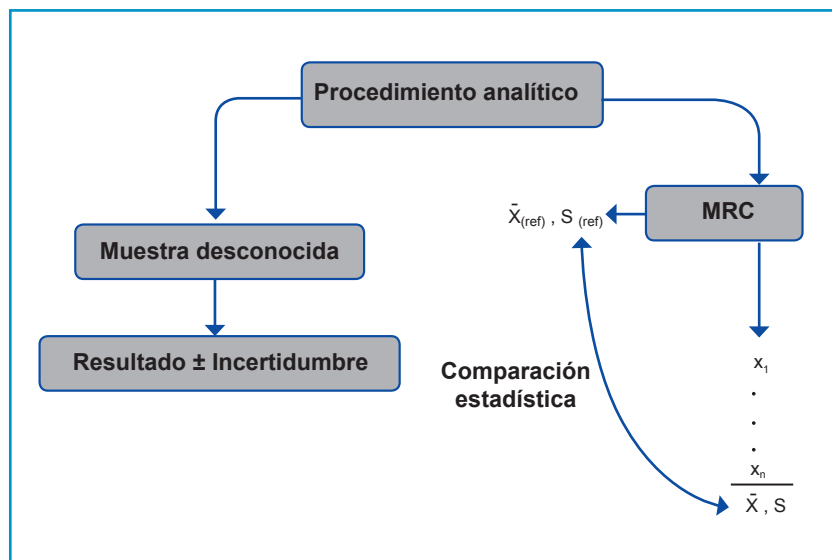


Figura 2. Verificación de la trazabilidad utilizando un material de referencia certificado

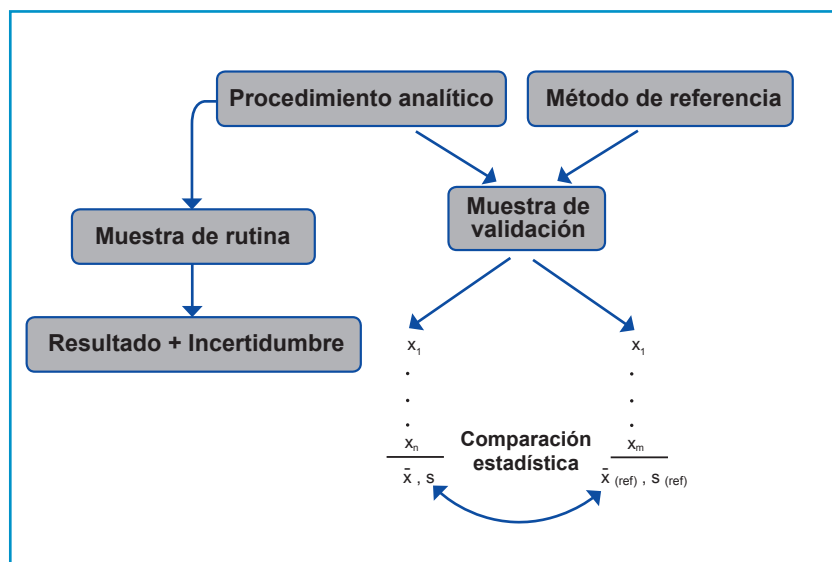


Figura 3. Verificación de la trazabilidad utilizando un método de referencia

Generalmente, el proceso de verificación de la trazabilidad acaba en una comparación estadística entre los valores de la referencia y los valores proporcionados por nuestro procedimiento analítico. Esta comparación estadística suele llevarse a cabo mediante un test t de Student, en el cual el analista tendría que ser consciente de la importancia de los errores α o de primera especie (probabilidad de decir que nuestro procedimiento no es trazable a la referencia cuando en realidad es trazable), y errores β o de segunda especie (probabilidad de decir que nuestro procedimiento es trazable a la referencia cuando en realidad no es trazable).

II.4. Todas con incertidumbres conocidas

En todo el proceso de verificación de la trazabilidad juegan un papel muy importante los errores aleatorios. Ellos son los que contribuyen fundamentalmente a la generación de la incertidumbre (tema que será abordado en un posterior artículo de la serie) y ellos son la causa de los errores de primera y segunda especie que hemos comentado en el apartado anterior. Por lo tanto, en todo proceso de verificación de la trazabilidad será fundamental considerar las incertidumbres asociadas tanto a la referencia como a nuestros resultados, para asegurar la comparación de nuestros resultados con la referencia a través de la cadena ininterrumpida de comparaciones reales.

III. Conclusiones

La trazabilidad es uno de los parámetros fundamentales para que el cliente tenga confianza en los resultados analíticos proporcionados por un determinado laboratorio. La única manera de asegurar la trazabilidad en los resultados químicos es comparar el procedimiento analítico que nos proporciona dichos resultados con una referencia. Hemos visto que podemos verificar la trazabilidad de nuestros resultados utilizando diversas referencias, algunas de calidad metrológica superior a otras, y que no siempre se tienen que utilizar las referencias de máxima calidad metrológica, ya que este aspecto depende de cada caso en particular.

Por último, es importante puntualizar que si demostramos que nuestro procedimiento analítico, aplicado en las condiciones de rutina de nuestro laboratorio, es trazable a la referencia utilizada, habremos hecho todo lo posible para que los resultados de las muestras desconocidas sean trazables a la referencia utilizada mientras estemos en condiciones de aseguramiento de la calidad.

IV. Referencias

- [1] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of basic and general terms in metrology, VIM. ISO, Ginebra, 1993.
- [2] J. Riu, R. Boqué, A. Maroto, F. X. Rius Técnicas de Laboratorio 256 (2000) 745-747
- [3] T.J. Quinn Metrología 34 (1997) 61-65
- [4] B. King Química Analítica 19 (2000) 67-75
- [5] ISO Guide 30. Terms and definitions used in connection with reference materials. ISO, Ginebra, 1992.

METROLOGÍA DEL ANÁLISIS CUALITATIVO

A.Ríos Castro, H.Téllez Lozano y M.R.Plata Torres

Departamento de Química Analítica y Tecnología de los Alimentos. Facultad de Química.

Universidad de Castilla – La Mancha.

Avd. Camilo José Cela, 10. 13004. Ciudad Real.

<http://www.uclm.es/dep/qanalitica/>

Resumen. El análisis de tipo cualitativo está adquiriendo cada vez una mayor importancia en el ámbito de los laboratorios de ensayos químicos y biológicos, ya que proporcionan una información rápida que permite adoptar soluciones ante una amplia variedad de problemas. Los métodos de screening basados en una respuesta binaria (muestras positivas o negativas, presencia o ausencia del analito según un nivel de corte, etc.) constituyen una parte importante de este tipo de análisis. La metrología y las cuestiones relativas al aseguramiento de la calidad asociada a este tipo de información están siendo desarrolladas actualmente. Uno de los aspectos más importantes de la metrología del análisis cualitativo es la fiabilidad de la respuesta binaria, que está sustentada en la trazabilidad y la incertidumbre de dicha información, así como la forma de abordar la validación de las metodologías de respuesta binaria.

Palabras claves. Trazabilidad, metrología, análisis cualitativos.

METROLOGY OF THE QUALITATIVE ANALYSIS

Abstract. The qualitative type analysis is gaining greater importance in the field of chemical and biological research laboratories because they quickly provide information that allows adopting solutions in a wide variety of problems. The screening methods based on a binary answer (positive or negative samples, present at or absent from the parameter according to a cut level, etc.) constitute an important part of this kind of analysis. Metrology and topics related to quality ensuring of this type of information are being developed at the moment. One of the most important aspects of metrology in qualitative analysis is the reliability of the binary answer, which is supported by the traceability and the uncertainty of this information, as well as by the approach to the validation of binary answer methodology.

Keywords. Traceability, metrology, qualitative analysis.

I. Introducción

La fiabilidad de la información analítica es uno de los principales objetivos de la química analítica [1]. Esta fiabilidad implica asegurar la consistencia entre la información química generada por el laboratorio y la requerida por el cliente en el contexto del problema analítico [2]. Para asegurar esta consistencia, los métodos de screening proporcionan una información general basada simplemente en respuestas binarias. De hecho, los métodos de screening son un tipo de análisis cualitativo cada vez más importante para los laboratorios analíticos de rutina, ya que son la base para adoptar decisiones rápidas en muchos aspectos de la vida real [3,4]. La importancia de dichas decisiones para resolver el problema social o del cliente hace necesario un nivel apropiado de calidad de la información cualitativa usada para estos fines. La fiabilidad de los resultados está asociada a esta calidad de la información.

En un principio, el análisis cualitativo estaba asociado a la identificación de sustancias usando métodos clásicos basados principalmente en la reactividad química. El desarrollo de las técnicas cromatográficas y electroforéticas, así como la reciente combinación con potentes instrumentos discriminatorios, han aumentado considerablemente las posibilidades de identificación. Actualmente, los métodos de screening basados en respuestas binarias (negativo/positivo, presencia/ausencia de analito, etc) son considerados una parte importante del análisis cualitativo. Sin embargo, es evidente que la metrología y los principios de aseguramiento de la calidad establecidos por la norma UNE-EN ISO 17025 no están orientados al análisis cualitativo y, en particular, a los métodos que proporcionan una respuesta binaria.

Previamente a la publicación de esta nueva norma internacional el Euroreport EN-18405:1998 [5] señaló la importancia del análisis cualitativo, para los laboratorios químicos y biológicos como una parte importante de su actividad diaria.

Posteriormente, el Report EUR 20605-EN (2002) ha considerado sistemáticamente la metrología del análisis cualitativo [7]. Una conclusión importante de estos documentos es la urgente necesidad de desarrollar nuevas estrategias para implementar este tipo de metrología, ya que generalmente, la aplicación directa de los principios metodológicos tradicionales no parece apropiada. Algunas publicaciones recientes están orientadas a esta finalidad [8,9]

En este artículo se presentan los avances actuales en la metrología del análisis cualitativo, especialmente centrada en aspectos relacionados con la trazabilidad e incertidumbre asociada a este tipo de información y la forma de abordar la validación de metodologías de respuesta binaria.

II. Desarrollo / descripción

Los métodos de respuesta binaria implican un procedimiento de clasificación de muestras de acuerdo a un criterio preestablecido. Se basan en una señal analítica que puede tomar únicamente dos valores (ej: 0 y 1) y se asocia generalmente a una información analítica real representada por una pregunta de tipo SI/NO (ej: ¿se encuentra el nivel de nitratos en una muestra de agua por encima de 0.1 mg/l, sí o no?).

Sin embargo, los métodos analíticos que proporcionan directamente este tipo de resultados son muy pocos, por lo que se produce una falta de coherencia entre la información real requerida y la información analítica. Por tanto, uno de los objetivos iniciales es adaptar los métodos cuantitativos a métodos cualitativos, que proporcionen información de tipo SI/NO.

Por otra parte, otro problema asociado a este tipo de análisis se refiere a la fiabilidad de la información cualitativa. La incertidumbre y la trazabilidad son las propiedades metodológicas básicas asociadas a un resultado cuantitativo que caracterizan su fiabilidad. La creciente importancia de los métodos de respuesta binaria, que proporcionan información de tipo cualitativo, hace necesario el desarrollo, no sólo de este tipo de métodos analíticos, sino de las herramientas metodológicas y quimiométricas para evaluar la fiabilidad de la información cualitativa que proporcionan.

III. Resultados y discusión

III.1. Trazabilidad de los métodos analíticos binarios

La trazabilidad es el fundamento de la metrología y tiene implicaciones directas en los sistemas de calidad analíticos. Este término ha tenido diferentes facetas en el campo de la química analítica [10,11] como consecuencia de las dos definiciones oficiales aceptadas mundialmente. La primera definición es la proporcionada por el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) en el punto 6.10 [12], que es la que normalmente ha sido aplicada al análisis cuantitativo. La segunda definición es la que aparece en la norma ISO 9000:2000, referida a la habilidad para seguir la historia, aplicación o localización de una entidad por medio de identificaciones registradas [13].

Ambas definiciones y las implicaciones metroológicas que conllevan deben ser aseguradas en el análisis cualitativo, tanto para la identificación de analitos como para el screening de muestras basado en la respuesta binaria SI/NO. En ambos casos, la clave para asegurar la trazabilidad de los resultados cualitativos/información está en las referencias químicas. Para la identificación de compuestos, las referencias usadas son los patrones químicos puros caracterizados mediante técnicas instrumentales como por ejemplo la espectrometría de masas o la espectroscopia infrarroja. Estas características analíticas se usan como base para la comparación con los compuestos desconocidos en la muestra mediante el empleo de las librerías de datos de los equipos. Esta relación constituye el eslabón de la cadena de trazabilidad. Cuando no es posible contar con patrones puros, se debe disponer de medios alternativos para asegurar la trazabilidad de los resultados, como puede ser estableciendo la relación entre una característica instrumental y una estructura particular de un grupo funcional.

En el caso de los métodos basados en respuestas binarias, la primera referencia a establecer sería el criterio de clasificación aplicado. Posteriormente, la selección del método de análisis es otro factor clave, que conecta con el primer paso del proceso de validación.

Normalmente, se parte de un método propuesto con fines cuantitativos que debe adaptarse a un método de respuesta binaria. El primer punto a tener en cuenta para esta transformación es la comparación entre el criterio de clasificación de las muestras (generalmente representado por una señal umbral relativa a una concentración concreta) y las características analíticas del método, sobretodo, las relativas a la sensibilidad, representada por el límite de detección. Este límite debe ser lo suficientemente bajo como para asegurar a priori que el método seleccionado será adecuado para la clasificación de las muestras. El siguiente paso es la preparación de un patrón químico de matriz (MCS) en el que el compuesto de interés se encuentre en la misma concentración que la concentración umbral establecida. Este MCS representa el eslabón de la cadena de trazabilidad. Normalmente, estos MCS no están disponibles comercialmente y deben prepararse sintéticamente o bien añadiendo de patrones químicos puros a muestras reales.

El papel de la calibración es crucial para asegurar la trazabilidad de este tipo de métodos cualitativos. La calibración directa se emplea en el caso de los métodos de identificación, mientras que la calibración indirecta constituye el factor clave para los métodos analíticos binarios que utilizan técnicas instrumentales.

Los métodos analíticos binarios deben ser trazables a referencias establecidas, como son, desde un punto de vista práctico, los materiales de referencia certificados (MRCs) y los métodos primarios (gravimétricos, coulombimétricos y DI-EM).

Al igual que los métodos cuantitativos, los métodos analíticos binarios pueden demostrar su trazabilidad de tres maneras distintas:

- (i) Por comparación directa con los MRCs, si están disponibles.
- (ii) Por comparación con otros métodos, normalmente de tipo cualitativo, con un mayor nivel metroológico.
- (iii) Mediante la participación en ejercicios interlaboratorio cualitativos.

3.2. Inseguridad vs. Incertidumbre en respuestas binarias

La incertidumbre es una propiedad metroológica de los resultados cuantitativos, pero su uso para caracterizar la fiabilidad de las respuestas binarias de tipo SI/NO no parece ser muy apropiado. Debido a esto, se ha propuesto el término "inseguridad" para caracterizar el rango de respuestas donde se producen errores en los métodos analíticos binarios [6,7]. De esta forma, mientras la incertidumbre es una propiedad metroológica de un resultado cuantitativo y es expresado como el rango de concentración donde cabe esperar que se encuentre el resultado, la inseguridad es una propiedad de las respuestas binarias SI/NO y se expresa por el rango de respuesta en el que se producen los errores.

De hecho, aunque se han publicado diferentes documentos y artículos sobre la incertidumbre en análisis cualitativo [14-16], los trabajos de Ashley et al. [17,18] sobre las características y criterios de interpretación en el campo del análisis de screening son un buen punto de partida para estimar la inseguridad de los métodos analíticos binarios.

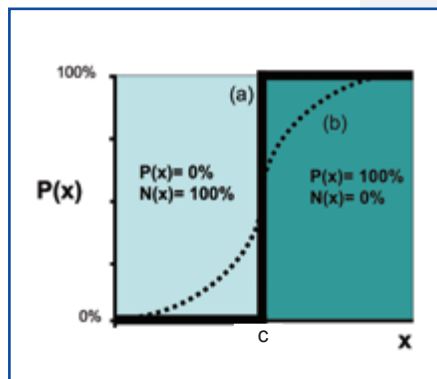


Figura 1. Gráfica de probabilidad de un método analítico binario: (a) respuesta ideal; (b) respuesta real, que establece la región de inseguridad.

Se podría construir un gráfico probabilidad-concentración (Figura 1), teniendo en cuenta que x es la concentración verdadera, $P(x)$ es el rango de respuesta positiva y $N(x)$ es el rango de respuesta negativa. Para un determinado valor umbral C ($x=C$), la respuesta ideal para un método analítico de respuesta binaria presentaría los siguientes valores:

- (i) NO (respuesta negativa): $x < C$ y $P(x) = 0\%$; $N(x) = 100\%$. Código binario = 0.
- (ii) SI (respuesta positiva): $x > C$ y $P(x) = 100\%$; $N(x) = 0\%$. Código binario = 1.

La situación real es que alrededor de C , $P(x)$ y $N(x)$ presentan valores intermedios entre 0% y 100%. El rango de concentraciones en el que se dan estos valores intermedios es la región de inseguridad ($C_0 - C_1$), en la que se pueden producir falsos positivos ($C_0 < x < C$) y falsos negativos ($C < x < C_1$).

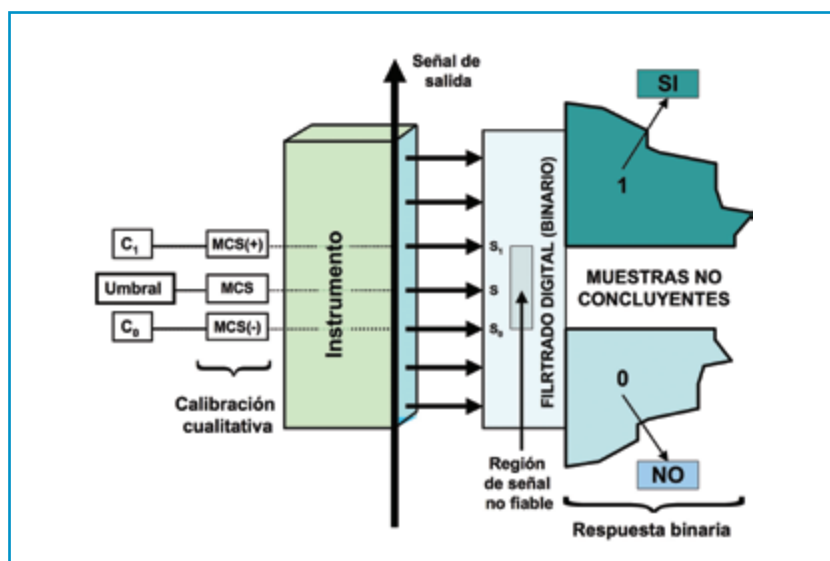


Figura 2. Transformación de un método instrumental en un método analítico binario, caracterizado por dar información cualitativa en forma de respuesta binaria.

Por tanto, es muy importante definir correctamente la zona de inseguridad con respecto al valor umbral usado para la clasificación de las muestras en un determinado método binario. De acuerdo con esto, la selección del método binario debe basarse en unas adecuadas características de sensibilidad y selectividad del método. Una vez que se ha comprobado la selectividad, el siguiente requisito es que el límite de detección esté por debajo del valor umbral y proseguir con la optimización del método.

Para métodos binarios basados en señales instrumentales el siguiente paso es la filtración digital de la señal para dar información cualitativa en forma de respuesta binaria ajustándose al valor umbral. Todo este proceso se muestra en la figura 2. Las correspondientes señales se pueden representar por S_0 , S y S_1 . La filtración digital produce las siguientes respuestas: 0 para muestras que dan una señal menor o igual que S_0 , 1 para muestras que dan una señal mayor o igual que S_1 . Para muestras que dan una señal entre S_0 y S_1 la filtración digital da un "resultado inconcluso". Se necesita un método de confirmación para este último caso.

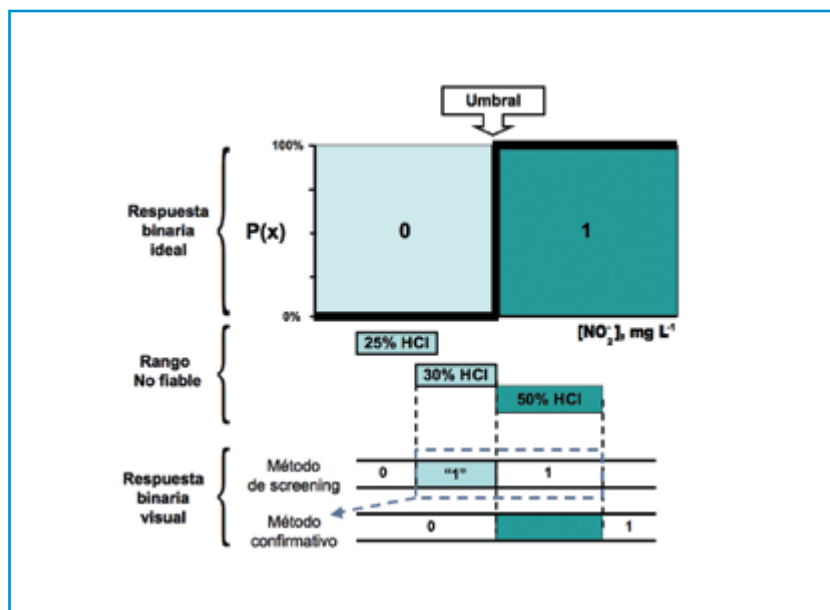


Figura 3. Uso de spot tests para el screening y confirmación del control de nitrato en agua de acuerdo al nivel umbral establecido por la legislación.

La filtración digital no puede aplicarse al caso de spots tests visuales debido a la subjetividad de la respuesta sensorial. Este problema puede resolverse incorporando tests de screening y confirmación tal y como se demuestra con un spot test para el control de nitrato en agua [19]. El material del test se prepara con los reactivos del método Shinn donde es necesario un medio ácido (HCl). Después de optimizar el test, solo con variar la concentración de HCl, la curva ideal de $P(x) - x$ se desplazó a concentraciones mayores de nitrato para ajustarse al nivel umbral de la legislación (0.1 mg L^{-1}). Así variando la concentración de HCl se pueden proponer métodos cualitativos de screening y confirmación para muestras inconclusas. Esta propuesta se representa esquemáticamente en la Fig. 3. La concentración óptima de HCl para obtener una mayor sensibilidad fue 25% de HCl, pero los falsos positivos que se obtenían estaban en un intervalo de $0.05\text{-}0.08 \text{ mg L}^{-1}$. Para el test de screening propuesto utilizando un 30% de HCl la región de inseguridad era de $0.07\text{-}0.1 \text{ mg L}^{-1}$. Como los falsos positivos se producían en la región de fiabilidad se propuso un test de confirmación para estas muestras utilizando el spot test 50% HCl (Zona de inseguridad: $0.1\text{-}0.16 \text{ mg L}^{-1}$).

Las muestras que son negativas en el test de screening están por debajo del valor umbral por lo que no necesitan ser confirmadas. Todas las muestras positivas con el test de screening real (30% HCl) deben ser estudiadas con el test de confirmación (50% HCl). Cuando las respuestas que nos dan el test de screening son positivas se considerarán muestras positivas verdaderas si las respuestas son positivas cuando se utiliza el test de confirmación. Las muestras que son positivas con el test de screening y negativas con el test de confirmación son las que están en el intervalo de 0.07 y 0.16 mg L^{-1} siendo la situación más complicada. Para estas muestras, se propone realizar al menos 10 replicados con el método de screening y de confirmación. Se calculará la probabilidad de respuestas positivas $P(x)$ y $P'(x)$, respectivamente. Estos valores se utilizan para clasificar las muestras en la región de concentraciones inconclusas. Por ejemplo, utilizando el test de 30% HCl: 10 respuestas positivas significan $C \geq 0.10 \text{ mg L}^{-1}$ (muestras positivas verdaderas), mientras que solo 8 o 9 respuestas positivas significa $C < 0.10 \text{ mg L}^{-1}$ (muestras negativas verdaderas). Alternativamente, este muestreo podría ser confirmado con métodos analíticos cuantitativos.

III.3. El papel de la trazabilidad y la inseguridad en la validación de los métodos analíticos binarios

La validación es la confirmación mediante examen y aportación de evidencias objetivas que satisfacen determinados requerimientos para un uso especificado. Los métodos analíticos binarios deben ser validados para su uso en los laboratorios de rutina. Esta validación comienza con la identificación de las necesidades informativas de los clientes y continua con la selección del método de screening que satisface los requerimientos informativos. Para estos

métodos binarios, el factor clave para la validación es el valor umbral establecido como referencia. El método debe ser lo suficientemente sensible y selectivo con respecto al valor umbral y a la naturaleza de las muestras, respectivamente. Para asegurar que la sensibilidad del método es la adecuada, es absolutamente necesario establecer la región de inseguridad. Por tanto, la optimización del método con respecto al valor umbral es una parte esencial de la validación, aunque conlleve una pérdida de sensibilidad.

Por otra parte, la trazabilidad de los métodos binarios debe ser demostrada en el proceso de validación y, posteriormente, asegurada en el uso de rutina del método. Para ello, se deben tener en cuenta las diferentes alternativas expuestas anteriormente, así como el uso de MCSs como calibrantes de la respuesta binaria y para el control interno de calidad en el trabajo diario.

IV. Conclusiones

Los métodos analíticos binarios están adquiriendo cada vez una mayor importancia para los laboratorios de rutina, ya que proporcionan una rápida información sobre un parámetro crítico en las muestras usando metodologías sencillas y baratas. Los aspectos metrológicos y las cuestiones relativas al aseguramiento de la calidad con respecto a este tipo de métodos son tan importantes como en el caso del análisis cuantitativo. Por lo tanto, los organismos de normalización y acreditación deben hacer un claro esfuerzo para considerar explícitamente estos métodos en las normas y guías, así como identificar aquellos aspectos particulares relativos a la metrología de los métodos cualitativos. La trazabilidad y la fiabilidad de la respuesta binaria producida por estos métodos son los parámetros críticos para asegurar la calidad esperada de la información. Como se ha mostrado, existen aproximaciones sencillas para implementar los principios de aseguramiento de la calidad por parte de los laboratorios de rutina a las características de estos métodos analíticos binarios.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto N° CTQ2004-02362/BQU).

VI. Referencias

- [1] M. Valcárcel, A. Ríos, *Anal. Chim. Acta* 400 (1999) 425.
- [2] M. Valcárcel, A. Ríos, *Trends Anal. Chem.* 16 (1997) 385.
- [3] M. Valcárcel, S. Cárdenas, M. Gallego, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30 (2000) 345.
- [4] M. Valcárcel, A. Ríos, *Anal. Chem.* 65 (1993) 781A.
- [5] Euroreport EN 18405 (1998) *Metrology in chemistry and biology: a practical approach.*
- [6] Report EUR 20605 EN (2002) *Metrology of qualitative chemical analysis.*
- [7] A. Ríos, D. Barceló, L. Buydens, S. Cardenas, K. Heydorn, B. Karlberg, K. Klemm, B. Lendl, B. Milman, B. Neidhart, R.W. Stephany, A. Townshend, A. Zschunke, M. Valcárcel, *Accred. Qual. Assur.* 8 (2003) 68.
- [8] B.M. Simonet, A. Ríos M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta* 516 (2004) 67.
- [9] E. Trullols, I. Ruisánchez, F.X. Rius, *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 137.
- [10] M. Valcárcel, A. Ríos, *Analyst* 120 (1995) 2291.
- [11] M. Valcárcel, A. Ríos, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359 (1997) 473.
- [12] VIM International vocabulary of fundamental and general terms on metrology. ISO, Geneva.
- [13] ISO 9000:2000. *Quality management systems: foundations and vocabulary.* ISO, Geneva, 2000.
- [14] EURACHEM (2000) *Uncertainties in qualitative testing and analysis.* Teddington, UK.
- [15] S.L.R. Ellison, S. Gregory, W.A. Hardcastle, *Analyst* 123 (1998) 1155.
- [16] A. Pulido, I. Ruisánchez, R. Boqué, F.X. Rius, *Trends in Anal. Chem.*, 22 (2003) 647.
- [17] K. Ashley, R. Song, P.C. Schlecht, *Am. Lab.* 34 (2002) 32.
- [18] R. Song, P.C. Schlecht, A. Ashley, *J. Hazardous Mater.* 83 (2004) 29.
- [19] M. R. Plata, N. Pérez-Cejuela, J. Rodríguez, A. Ríos. *Anal. Chim. Acta* 537 (2005) 223.

INCERTIDUMBRE: SU ESTIMACIÓN SEGÚN LAS GUÍAS, Y EL PAPEL DE MATERIALES DE REFERENCIA

Wolfram Bremser

Instituto Federal de Investigación y Ensayo de Materiales (BAM),
Departamento "Química Analítica; Materiales de Referencia",
grupo de trabajo "Metrología y aseguramiento de calidad",
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Alemania
<http://www.bam.de>

Resumen. La estimación de incertidumbre de la medida forma parte sustancial tanto del aseguramiento de calidad como de la demostración de aptitud de laboratorios. Al mismo tiempo, es parte integral de la acreditación. El artículo aborda los principios de, y las herramientas para una estimación apropiada de incertidumbre en laboratorios de ensayo y calibración. Se revisan brevemente los requisitos de las guías principales GUM y EURACHEM, y se discuten otras fuentes de información que contienen modelos prefabricados e instrucciones de acción útiles en la estimación de incertidumbre. Se demuestra la vinculación estrecha con otras formas de aseguramiento de calidad, en particular con la validación de métodos, ensayos de aptitud, y el uso de materiales de referencia.

Palabras Claves. Incertidumbre, Materiales de Referencia, Guía GUM y EURACHEM

UNCERTAINTY: A ESTIMATION ACORDING TO GUIDES, AND THE PLAY OF THE REFERENCE MATERIALS

Abstract. The estimation of measurement uncertainty plays a major part in both quality assurance and performance demonstration of laboratories. It is, at the same time, an integral part of laboratory accreditation. The paper reviews the principles of, and existing tools for, appropriate uncertainty estimation in calibration and testing laboratories. A short overview on the requirements of the principal guides GUM and EURACHEM is given. Other sources of information providing prefabricated models and handling instructions are also discussed. The paper elaborates on the close links existing with other forms of quality assurance, in particular method validation, proficiency testing, and the use of reference materials.

Keywords. Uncertainty, Reference Materials, Guide GUM and EURACHEM

I. Introducción. Armonización a través de estándares comunes

Armonización, la cual hoy en día observamos tanto dentro del marco mundial como en las más diferentes asociaciones regionales y supranacionales, sean económicas o científicas, pretende conseguir los objetivos siguientes:

- eliminar barreras técnicas mediante el reconocimiento mutuo de productos y servicios
- asegurar y facilitar el intercambio libre de productos y servicios
- garantizar la esencial seguridad de los productos
- contribuir a la comparabilidad de productos (y hacerla lo más fácil posible a través de declaraciones de conformidad con las normas armonizadas)
- establecer exigencias mínimas respecto a la calidad de productos

Barreras técnicas son los obstáculos creados al comercio como consecuencia de la existencia de diferentes reglamentos, normas, métodos de ensayo o procedimientos de certificación. Normas armonizadas son especificaciones técnicas aprobadas por un organismo de normalización (ISO, CEN, CENELEC, u otro), elaboradas bajo un mandato de autoridades correspondientes.

En Europa, normas armonizadas existentes incluyen, por ejemplo, baja tensión, seguridad de los juguetes, productos de la construcción, compatibilidad electromagnética (EMC), explosivos de uso civil o atmósferas potencialmente explosivas.

El intento de crear términos que se entienden de la misma manera en los más diferentes países, de armonizar diferentes exigencias, regulaciones o procedimientos con el fin de contribuir a la disminución de barreras (sean técnicas o de otro tipo), al mejoramiento de la calidad y/o al aumento de la confiabilidad y la comparabilidad de productos o servicios es inherente a, y característico para un tratamiento del problema que usualmente llaman el "nuevo enfoque".

En este sentido, en los últimos años fueron emprendidos muchos "nuevos enfoques". Uno de los más importantes para los laboratorios de calibración y de ensayo, incluido los de análisis químico, fue la publicación de la guía ISO (ISO GUM [1]) sobre la expresión de la incertidumbre de la medida en 1993 (en forma revisada: 1995). Esta guía tiene como objetivo el aseguramiento de la comparabilidad y elevada confiabilidad de los resultados analíticos y de ensayo y va facilitando el reconocimiento mutuo de los mismos (véase Figura 1).

II. Calidad de servicios de calibración y de ensayo

Del punto de vista de un laboratorio de calibración o de ensayo, y en particular de los químicos analíticos, la calidad del resultado (sea cuantitativo o cualitativo) está representada por la exactitud, quiere decir, la veracidad y precisión del mismo. Para el usuario del resultado, calidad se manifiesta sobre todo en:

- confiabilidad (la cual es la seguridad del producto "resultado analítico"): Basándose en el resultado, el cliente corre el riesgo mínimo de tomar decisión falsa.
- comparabilidad que garantiza que el producto probado se acepte en el mercado internacional.

Resultados experimentales de calibración o ensayo que cumplen con estas exigencias a la calidad (lo que sin duda es difícil de alcanzar) pueden ser reconocidos por toda parte independientemente del lugar donde los mismos fueron obtenidos. Dichos resultados verdaderamente realizan el llamado concepto "one-stop testing" bajo el cual el cliente prueba, certifica o analiza su producto en un laboratorio a su gusto (supuesto que el laboratorio está debidamente autorizado y cumple con ciertos requisitos) después de que el producto puede ser ofrecido y vendido en cualquier (otro) país (del mercado mundial) sin repetición del ensayo.

¿Cómo establecer tal confiabilidad y comparabilidad? Existen 5 principios básicos en química analítica: Para que el resultado obtenido sea comparable, se debe:

- usar métodos validados
- verificados por materiales de referencia
- controlados por ensayos interlaboratorios
- en un laboratorio gestionado por un sistema de aseguramiento de calidad
- lo cual fue acreditado por una entidad de acreditación aprobada.

La aplicación de materiales de referencia para la verificación de métodos también establece la trazabilidad de los resultados a ciertos patrones (nacionales de propiedades físicas, del sistema internacional, SI, de convención en casos donde no existen otros orígenes de la cadena de trazabilidad, etc.) .

Tanto la validación y verificación de métodos como la evaluación de resultados obtenidos en ensayos interlaboratorios levantan el problema de la comparación de valores, o sea, de la búsqueda de desviaciones significativas entre valores. Esto inevitablemente está creando la necesidad de que los valores tengan incertidumbres establecidas, válidas y sensibles.

La comprensión creciente de la complejidad de calidad en análisis químico y ensayo ha conducido a revisiones corrientes de las normas correspondientes, en parte de las cuales aplicables en la acreditación.

III. La ISO 17025, siempre un desafío serio

Esta norma [2, última edición de 2005] internacional fue producida como resultado de experiencias extensivas en el implemento de la guía ISO/IEC Guide 25:1990 y de la EN 45001:1989, por la cual ambas fueron reemplazadas. La norma contiene todos los requisitos que los laboratorios de calibración y de ensayo deben cumplir en caso de que deseen demostrar que operan un sistema de gestión de calidad, tengan competencia técnica y sean capaces de generar resultados técnicamente válidos.

La norma internacional especifica los requisitos generales de la competencia de llevar realizando calibraciones y/o ensayos incluyendo toma de muestras/muestreo. La norma se refiere a calibración y ensayo utilizando métodos normalizados, no normalizados y métodos desarrollados en el laboratorio ("de casa").

La norma se aplica a todos los organismos que efectúan calibraciones y/o ensayos. Eso incluye, por ejemplo, laboratorios de primera, segunda o tercera generación e igualmente laboratorios en los cuales calibración y/o ensayo forma parte de la inspección o de la certificación de productos.

La norma se compone (además de los capítulos generales de alcance, referencias normativas, términos y definiciones) de dos capítulos centrales dedicados a:

- requisitos de gestión, que consta de los temas organización y gestión, sistema de calidad, control de documentos, (sub)contratación de ensayos y calibraciones, servicios de adquisición y proveedores, servicio al cliente, quejas, control de ensayos/calibraciones no conformes, acciones correctoras y preventivas, control de expedientes, y auditorías internas.
- requisitos técnicos, con los temas personal, acomodación y condiciones medioambientales, métodos de ensayo/calibración y validación de métodos, equipo, reactivos y materiales consumibles del laboratorio, trazabilidad de medición, toma de muestras, tratamiento de muestras de ensayo y calibración, aseguramiento de la calidad de resultados de ensayos y calibraciones, y reporte de resultados.

Refiriéndose a requisitos técnicos de los métodos usados en el laboratorio, en el punto 5.4.6 la norma exige que un laboratorio de calibración o un laboratorio de ensayo que realiza sus propias calibraciones, tenga a su disposición y aplique un procedimiento de estimación de la incertidumbre (5.4.6.1). Eso no quiere decir que (otros) laboratorios de ensayo estén libre de la estimación de incertidumbre. La norma continúa exigiendo que laboratorios de ensayo tengan a su disposición, y apliquen procedimientos de estimación de la incertidumbre de medida, excepto en casos donde el método de ensayo no permita tal (metrologicamente y estadísticamente válido) cálculo riguroso. En el último caso, el laboratorio por lo menos debe intentar identificar todos los componentes contribuyendo a la incertidumbre y generar un estimado de incertidumbre razonable (5.4.6.2).

La Figura 2 muestra gráficamente las acciones

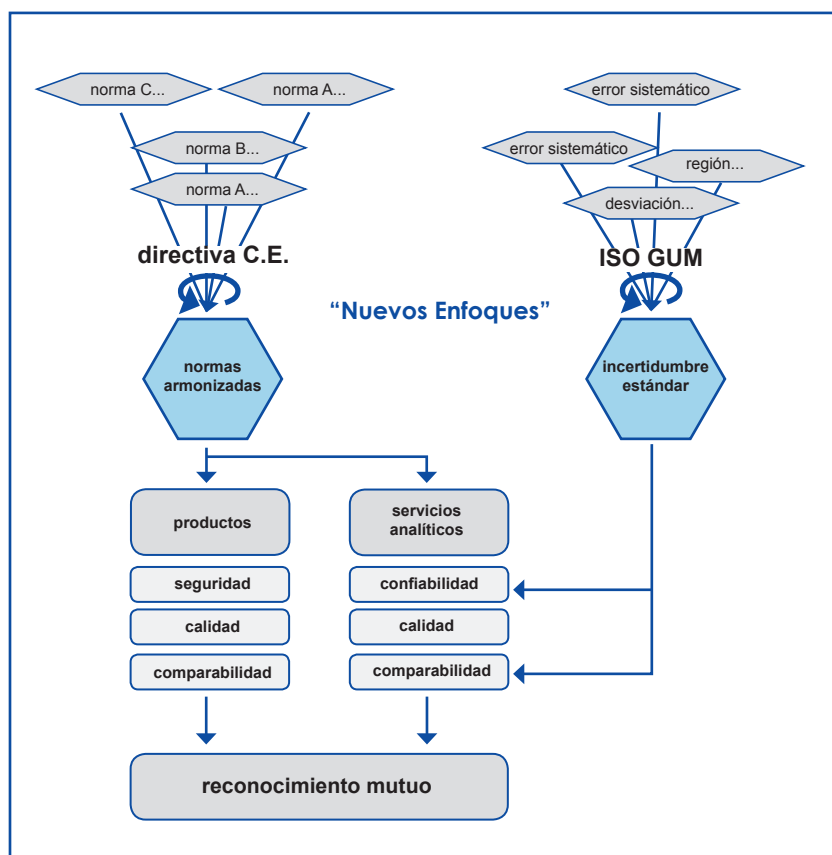


Figura 1. Reconocimiento mutuo creado por armonización

necesarias para la estimación de incertidumbre de medida, en dependencia del tipo del laboratorio.

Reportando tales estimados de incertidumbre, los laboratorios deben asegurar que esta declaración no dé una impresión exagerada de la incertidumbre.

Sin duda, el cumplimiento con estos requisitos es un desafío serio para, y plantea gran responsabilidad en los laboratorios. Y, está fuera del alcance y de las posibilidades de un laboratorio químico analítico o de ensayo operado a base comercial. En consecuencia, los laboratorios necesitaban (y todavía necesitan) ayuda y soporte no sólo en forma de guías adaptadas a sus condiciones especiales, sino también con software de operación sencilla facilitando la fácil composición de los balances estimados de incertidumbre, incluyendo bases de datos, ejemplos, estimaciones de incertidumbre prefabricados para procedimientos claves en química analítica (gravimetría, volumetría, titración, etc.), y guías comprensibles on-line.

Un grupo de instituciones compuesto por el instituto de ensayo de materiales EMPA, la universidad ETH (ambos Suiza), BAM (Alemania), y diferentes empresas industriales llevaba realizando el proyecto MUSAC que tenía como objetivo la creación de tal software. El proyecto fue reconocido por la C.E. como parte del programa EUREKA.

Ahora, el núcleo numérico (con el nombre de Uncertainty Manager) y 6 módulos para aplicaciones químico analíticas están disponibles, incluyendo titración, ICP-OES, HPLC, GC-MS, y preparación de muestras inorgánica y orgánica. Para más información y la adquisición del programa, refiéranse al sitio web www.uncertaintymanager.com.

IV. La revisada guía EURACHEM

Esta es la segunda edición de la guía EURACHEM, ampliada y profundamente revisada, y llamada "Cuantificando incertidumbre en medición analítica" [3]. La guía fue preparada por el grupo de trabajo "Incertidumbre de la medida" de EURACHEM en colaboración con miembros de CITAC y AOAC Internacional. Fue discutido ampliamente durante numerosos talleres de trabajo (Berlín 1997, Helsinki 1999). La versión definitiva se publicó en 2000 y está disponible gratuitamente en forma electrónica (versión inglés) del sitio web www.eurachem.ul.pt.

Con la nueva edición, el grupo de trabajo de EURACHEM respondió a más de 60 recomendaciones de la comunidad analítica, las cuales llevaron a considerables cambios en la guía:

Simplificación: Se ha logrado una simplificación de los conceptos, el uso de modelos sencillos y donde fue posible la implementación de "tipo menú" de procedimientos comunes para la estimación de incertidumbres.

Validación y otros datos primarios: Se provee consulta sobre el uso de datos de:

- validación (interna o externa)
- estudios interlaboratorios de aptitud
- estudios interlaboratorios colaborativos
- otras herramientas de gestión de la calidad, p.e. gráficos de control
- en la estimación de incertidumbres, y también sobre la planificación de estudios de validación con el fin de que se obtengan suficientes datos para la subsecuente estimación de incertidumbres.

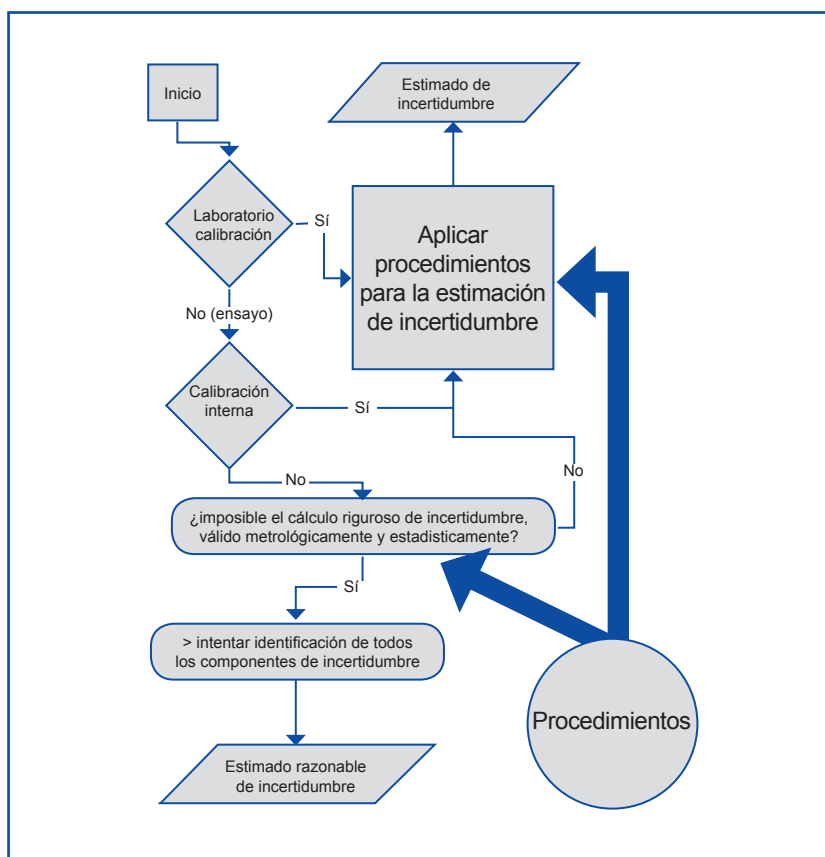


Figura 2. Incertidumbre en calibración y ensayo

Tratamiento de sesgo (bias): Se elabora un tratamiento detallado de bias incluyendo el uso de materiales de referencia certificados para la determinación de bias y la corrección de bias conocido. Se provee consulta sobre la estimación del bias de un método analítico y la incorporación de la incertidumbre asociada en el balance total.

Recuperación: La guía discute el problema de recuperación (recovery). Sin extenderse en recomendaciones sobre el uso de informaciones de recuperación (para lo cual existen diferentes prácticas y exigencias formales legales en diferentes sectores), la guía provee consulta sobre las consecuencias para la incertidumbre reportada.

Efectos de matrices: Se provee consulta de cómo estimar e incluir incertidumbres asociadas con interferencias y variaciones causadas por las matrices de las muestras.

Límite de detección: La guía contiene recomendaciones sobre la estimación de incertidumbres en la vecindad del límite de detección o, en otras palabras, sobre la documentación de incertidumbres dependientes del valor nivel del analito en la muestra.

Otras consultas: La guía contiene informaciones de cómo averiguar incertidumbres en casos de *ad hoc* análisis donde el laboratorio no dispone de datos de validación detallada y/o de gráficos de control de calidad comprensivos. Además, la guía aborda el problema del uso de materiales de referencia "perfectos" y "menos perfectos" en la estimación de incertidumbre.

En general, la guía revisada simplifica y armoniza el proceso de estimación de incertidumbres basándose en un Figura de "causa y efecto" común con la ayuda del cual se puede visualizar y entender mejor las diferentes fuentes de incertidumbre y su impacto en el balance final.

No obstante que la guía da algunas recomendaciones sobre la estimación de incertidumbres en la toma de muestras, los autores de la guía no pretenden declarar haber encontrado la solución al problema. Se reconoce que probablemente existe la necesidad de una guía separada que se dedica a la toma de muestras (métodos, principios, incertidumbres asociadas).

La guía consta de 9 capítulos, siete ejemplos prácticos detalladamente elaborados, y 6 apéndices útiles incluyendo una compilación de fuentes de incertidumbre comunes y sus valores típicos.

V. Principios generales de estimación de incertidumbre

Para la estimación de incertidumbres, se recomienda seguir los cuatro pasos principales

- Especificación de la cantidad bajo determinación medición (medurando) incluyendo las relaciones entre el medurando y los parámetros (cantidades medidas, constantes, patrones de calibración, etc.) de los cuales el medurando depende.
- Identificación de las fuentes de incertidumbre incluyendo por lo menos todos los parámetros especificados en el transcurso del primer paso. Pueden incluirse otras fuentes (p.e. a base de consideraciones químicas).
- Cuantificación de los componentes de incertidumbre (componente por componente) usando estimados para los parámetros y las demás fuentes identificadas obtenidos por experimento (de cada uno en aislamiento o de grupos de parámetros), de la validación o de ensayos intra- o inter-laboratorios
- Cálculo de la incertidumbre total (del balance) según las reglas de la propagación de incertidumbre.

Este procedimiento está demostrado en Figura 3.

Para una mejor visualización de los componentes de un procedimiento o método analítico, sus interrelaciones y fuentes de incertidumbre, y una decisión más fácil tanto sobre el impacto real de las diferentes fuentes como sobre la (posible) agrupación o combinación de fuentes, la guía EURACHEM propone la aplicación del diagrama "causa y efecto", inicialmente elaborado en 1943 por Kaoru Ishikawa, protagonista japonés de actividades en control de la calidad, y recientemente redescubierto como herramienta útil (véase p.e. [4]).

El diagrama "causa y efecto" del ejemplo "Titulación ácido/base" (determinación de la concentración de solución HCl por titulación con NaOH) de la guía EURACHEM se presenta en Figura 4. La relación entre el medurando c_{HCl} (concentración de la solución HCl) y los parámetros V_{HCl} , V_{tit} y c_{NaOH} obedece la ecuación:

$$c_{HCl} = c_{NaOH} \times \frac{V_{tit}}{V_{HCl}} \quad [\text{mol/L}]$$

Después de haber identificado y cuantificado las diferentes fuentes de incertidumbre del proceso de titulación (véase Figura 5), se da cuenta al hecho que dichas contribuciones pueden ser agrupadas de manera diferente:

- en correspondencia con el diagrama "causa y efecto" inicial (lado izquierdo del Figura 5)
- agrupando las contribuciones según sus causas, en otras palabras, combinando todas las contribuciones causadas por la temperatura (las variaciones de la misma), etc. en un complejo (lado derecho del Figura 5).

De esta manera, se genera el componente "repetibilidad" para lo cual en ciertos casos existen estimados confiables obtenidos de experimentos de validación. Así, se abre la puerta para la introducción de datos obtenidos anteriormente, y se evita la "reinención de la rueda" cada vez cuando surja la necesidad de estimar incertidumbres del resultado.

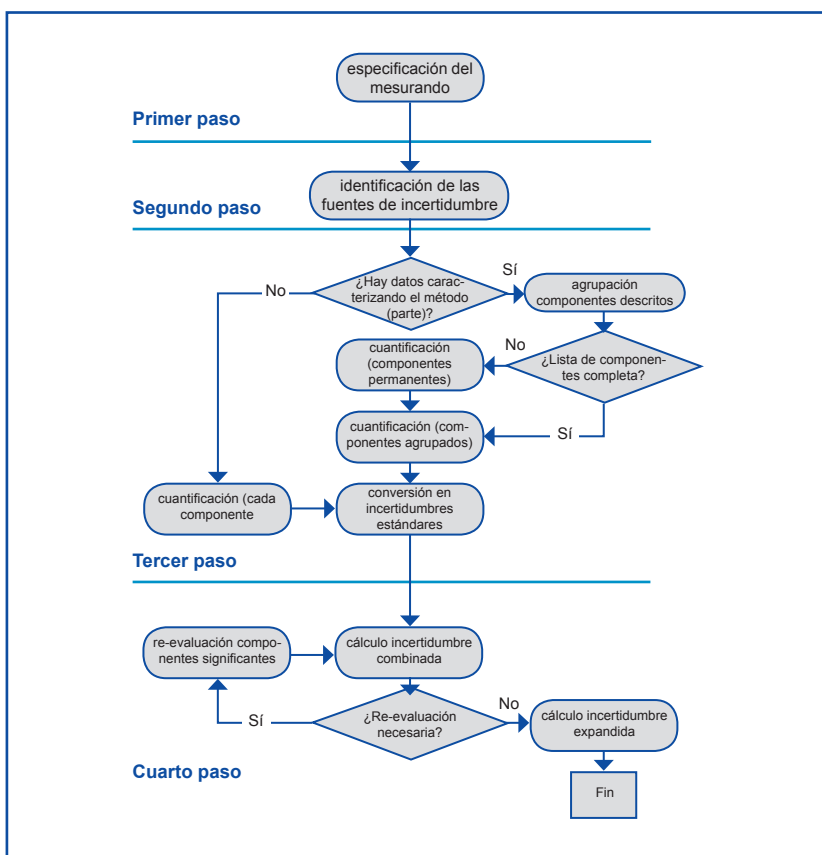


Figura 3. Estimación de incertidumbre en cuatro pasos

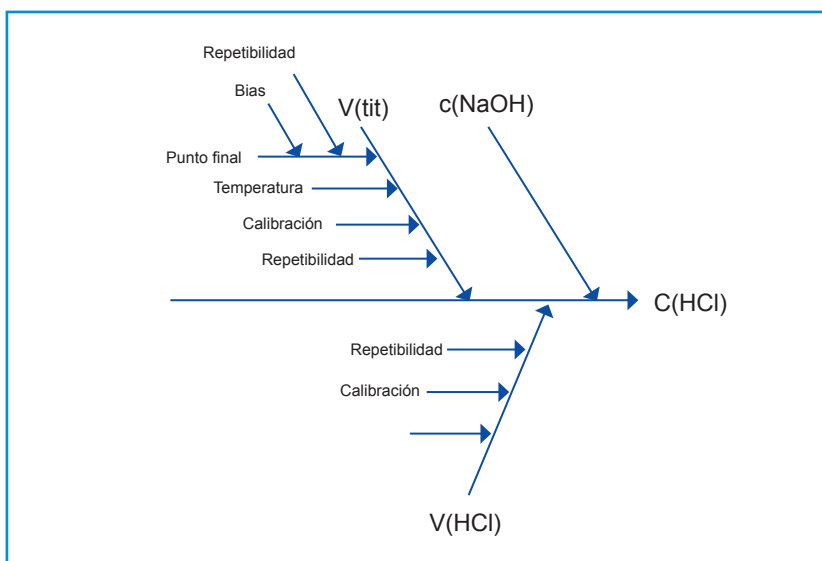


Figura 4. Diagrama "causa y efecto"

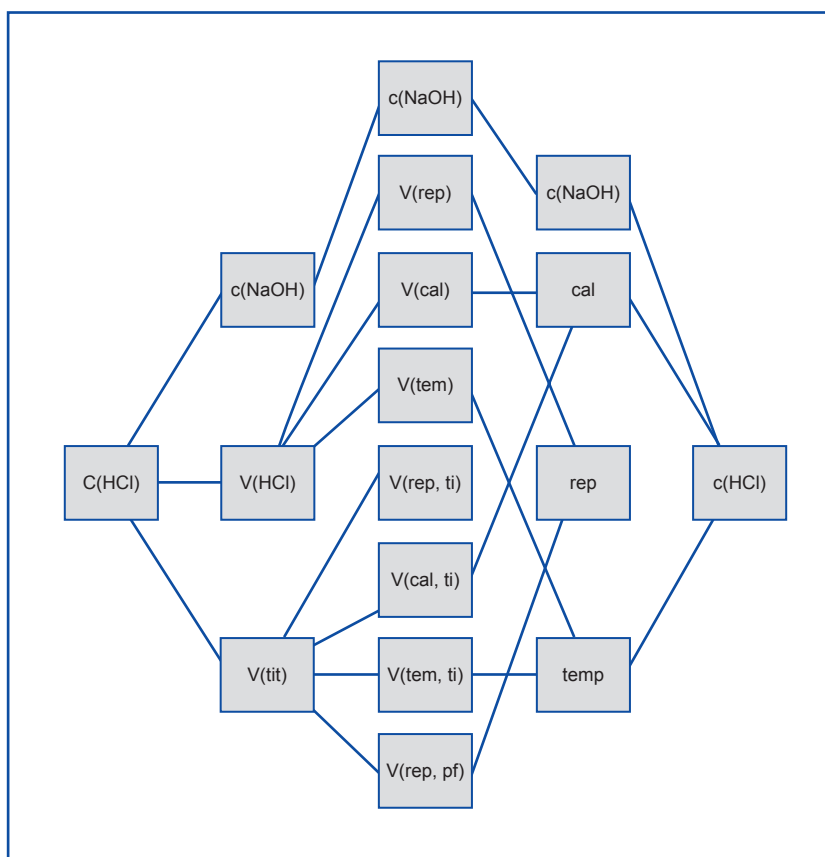


Figura 5. Agrupación de componentes

La agrupación de fuentes de incertidumbre lleva consigo el peligro potencial de no tener en cuenta posibles correlaciones entre las diferentes fuentes de incertidumbre: Sin duda, variaciones de la temperatura afectan los volúmenes V_{HCl} y V_{tit} de la misma manera (disminuyendo o aumentando), así que la razón $V_{\text{HCl}}/V_{\text{tit}}$ probablemente esté afectada (mucho) menos que los valores individuales (en dependencia de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los dos líquidos).

Correlaciones entre las fuentes de incertidumbre pueden resultar en una sobrestimación de la incertidumbre total que es indeseado en casos de mediciones con declaradas precisión y veracidad altas.

Una modificación en el cálculo de propagación de incertidumbre (paso número 4) con apreciación completa de la matriz de varianzas/covarianzas provee la solución al problema. Un tratamiento exhaustivo de este problema se puede encontrar en [5, 6].

VI. Aplicación de la guía: Ejemplos

La guía EURACHEM elabora detalladamente los siguientes ejemplos prácticos de estimación de incertidumbre:

- Preparación de un patrón de calibración
- Estandarización de una solución de hidróxido de sodio
- Titulación ácido-base
- Usando datos de la validación: Pesticidas de organofósforo en pan.
- Determinación del cadmio lixiviado de cerámicas de mercancía
- Usando datos de estudios colaborativos: Fibra cruda en pienso
- Determinación de plomo en agua por ID-ICP-MS

Hoy en día existen diferentes fuentes de información, bases de datos y ejemplos, sobre la estimación de fuentes de incertidumbre. En el sitio web www.measurementuncertainty.org

uno puede encontrar, estudiar, y modificar según sus propias necesidades, ejemplos elaborados de estimación de incertidumbre para métodos utilizados frecuentemente en análisis químico como gravimetría, titulación, AAS, GC, y HPLC.

Quien usa el programa GUM Workbench [7] en su trabajo diario estará interesado en saber que, dentro del marco del proyecto TrainMic sustentado por la Comunidad Europea, expertos de la Universidad de Tallinn han elaborado ejemplos (códigos) de cálculo de incertidumbre para 14 diferentes métodos químico-analíticos, ejecutables con el mismo programa. Para más información véase www.ut.ee/katsekoda/GUM_examples.

Finalmente, la revista científica Accreditation and Quality Assurance está dedicándose fundamentalmente a este tema. Hoy en día cada artículo publicado se refiere, de una u otra manera, a aspectos vinculados con incertidumbre de la medida.

Aquí se presenta, muy en breve, un ejemplo de la estimación de incertidumbre total (o del balance de incertidumbre), que fue tomado de las tareas diarias del Instituto Federal BAM y que refleja un problema de análisis químico orgánico, la determinación de un pesticida (p,p'-DDE) en productos alimentarios (aceite de maíz).

VII. Determinación de p,p'-DDE en aceite de maíz

Inspecciones de alimentos son necesarias para la protección de los consumidores. Aquí, se trata del problema de revelar y cuantificar contaminaciones de residuos de pesticidas en aceite de maíz. Se espera que las contaminaciones se encuentren en el intervalo entre ciento ppb y unos ppm. Por lo visto, en casos de análisis *ad hoc* la GC con detector ECD, dilución de la muestra y separación de la matriz (clean-up) sería el método apropiado.

Puesto que el ejemplo expuesto aquí pertenece a un estudio interlaboratorio (del comité CCQM) cuyo objetivo fue tanto la determinación del valor al nivel de exactitud más alto posible como la investigación de las

principales posibilidades de la técnica de de la GC-MS, se eligió la GC con detección MS (y dilución isotópica) combinada con los mismos pasos de tratamiento de la muestra (dilución y separación).

Para la evaluación de la incertidumbre total, se modela el procedimiento de medición. Con el fin de hacerla más fácil y cómodo para el usuario, se elaboró la aplicación ChromU® para PC, escrita en VisualBasic® y ejecutable bajo Windows 98, NT, y XP. El programa permite la entrada de los valores medidos durante los distintos pasos del experimento y calcula el resultado junto con la correspondiente incertidumbre y las contribuciones de las diferentes fuentes a la incertidumbre total. Un ejemplo se muestra en diagrama 1.

Tanto el proceso de dilución y del “spiking” de la muestra como la preparación de soluciones de calibración (que contienen “spikes”) se realizan usando solamente balanza(s), así que el tratamiento es puramente gravimétrico. Por eso, fueron especificadas tres fuentes principales de incertidumbre:

- incertidumbre de la balanza (incluyendo estimados para las variaciones de temperatura y presión), extraída de gráficos de control (aquí 0.03 mg en el intervalo < 10 g y 0.28 mg para masas superiores a 10 g)
- incertidumbre del proceso clean-up (se refiere a variaciones en el grado de separación entre el analito natural y isotópico). Con el fin de tenerla en cuenta, se introduce un coeficiente clean-up, para el cual se supone un valor igual a unidad con incertidumbre 0.01
- incertidumbre de la solución estándar (preparada por gravimetría).

Otras correlaciones entre las fuentes no existen o pueden ser despreciadas, pero las fuentes intervienen en diferentes lugares en el proceso de preparación y análisis.

Una peculiaridad del cálculo consiste en la estricta propagación de incertidumbres en ambos ejes para la regresión lineal, la cual se aplica a la calibración del equipo. Una descripción completa de las bases matemáticas y numéricas se puede encontrar en [8]. La incertidumbre total de los parámetros de la línea recta y la covarianza entre ellos se calculan propagando las incertidumbres en Y (la raíz del medio de la suma de desviaciones cuadráticas sirve de estimado para esta incertidumbre) más las del eje X (que pueden ser determinadas basándose en la incertidumbre de la balanza y de la solución estándar) sobre las ecuaciones normales (toma de primeras derivadas y la suma de la evaluación de las mismas).

El procedimiento resulta en una razonable estimación de la incertidumbre total de la determinación del pesticida. Además, del balance total se puede sacar informaciones útiles para la mejora del método: las contribuciones más significativas a la incertidumbre total son causadas por el clean-up (lo que no debe sorprendernos) y la calibración. Por lo cual son puntos en los que vale la pena profundizar e investigar.

VIII. Sobre el papel de materiales de referencia

Dado el amplio espectro de usos de materiales de referencia,

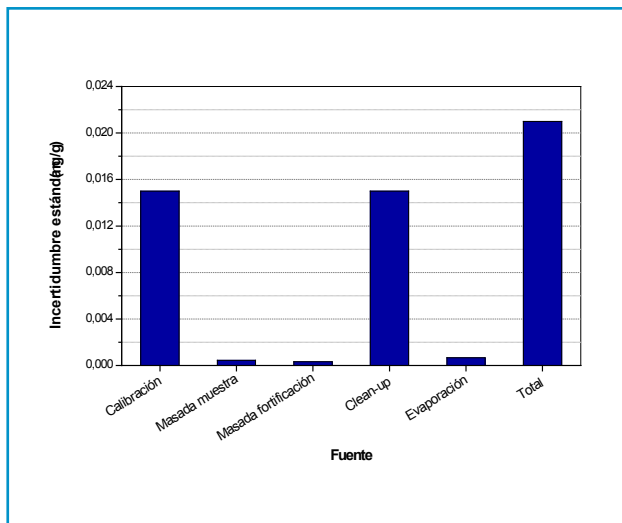


Diagrama 1: Contribuciones absolutas de los componentes a la incertidumbre total del resultado.

parece imposible sobrestimar su papel decisivo tanto en la estimación, como en propagación de incertidumbre de la medida. Aplicaciones de materiales de referencia incluyen:

- calibración de métodos de ensayo o instrumentos,
- verificación de métodos de ensayo,
- establecimiento de trazabilidad,

las cuales juegan un papel clave para el aseguramiento de calidad y de la confiabilidad de resultados.

Así, uno de los requisitos básicos a un material de referencia (de calidad) es que el mismo no solo proporcione un valor (de la propiedad representada) sino también un confiable estimado de incertidumbre de este valor. Dentro del marco de revisión y adaptación de normas a la guía ISO GUM, el comité internacional de materiales de referencia ISO/REMCO recientemente publicó la nueva edición de la guía 35 [9]. Esta guía establece exigencias rígidas a los procesos de producción y certificación de materiales de referencia. Entre otro, la guía exige que el estimado de incertidumbre de un valor certificado incluya, como mínimo, contribuciones provenientes de las tres fuentes básicas:

- (in)homogeneidad del material de referencia,
- (in)estabilidad del material de referencia a largo y corto plazo (que se refiere al almacenamiento y a la entrega del material, respectivamente),
- caracterización del material (determinación del valor certificado).

Sin embargo, también cualquier otra fuente de incertidumbre debe tenerse en cuenta de manera adecuada.

En calibración de métodos/instrumentos de ensayo, la incertidumbre del material de referencia usado no debe ser tratada con

negligencia, sino apreciada adecuadamente y propagada al resultado final (p.e. usando el método de regresión con incertidumbres en ambos ejes ya mencionado arriba).

En verificación de métodos, básicamente se efectúa una comparación del valor certificado con el valor obtenido en el experimento. Esta técnica, y el papel que juega la incertidumbre del valor certificado en la comparación, están descritos en otro artículo de esta edición.

Establecimiento de trazabilidad requiere (una serie de) comparaciones tales que formen una cadena ininterrumpida teniendo todas incertidumbres determinadas. Materiales de referencia, en particular materiales certificados, frecuentemente forman el punto final de la cadena de comparaciones, así que evidentemente no queda ninguna duda sobre el papel de incertidumbres determinadas, razonables y confiables de estos materiales.

IX. Conclusiones

Durante los últimos años, sin duda la evaluación de la incertidumbre de la medida y la estimación de la incertidumbre a partir de supuestos razonables son desafíos y dificultades que deben esfrentar los laboratorios de calibración y ensayo. Además, se observaban consecuencias considerables para la estandarización, la validación de métodos, los productores de materiales de referencia, y los organizadores/proveedores de ensayos interlaboratorios de aptitud. Toda una serie de normas internacionales fueron revisadas, o se encuentran actualmente en la fase de revisión, con el fin de hacerlas compatibles con las exigencias de la guía GUM con respecto a la estimación de incertidumbre. Ya existen, y se aplican, diferentes herramientas que ayudan a los laboratorios a ocuparse del problema con éxito. Estas tendencias seguramente irán acrecentándose en el futuro próximo.

Por otro lado, la estimación de incertidumbre razonables y confiables, contribuyen como elemento indispensable al establecimiento de trazabilidad de la medida y aumentan la comparabilidad de resultados. Esto por su parte hará aún más fácil el reconocimiento mutuo, multilateral y global de servicios de calibración y ensayo que se convierte en un elemento clave del desarrollo económico.

X. Referencias

- [1] ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva, 1995.
- [2] ISO 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva.
- [3] EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition (2000)
- [4] S. Ellison, V. Barwick; *Accred Qual Assur* (1998) 3: 101-105
- [5] W. Bremser, W. Hässelbarth; *Accred Qual Assur* (1998) 3: 106-110
- [6] W. Haesselbarth, W. Bremser; *Accred Qual Assur* (2004) 9: 597-600
- [7] GUM Workbench, ©Metrodata GmbH, Germany. <http://www.metrodata.de>
- [8] W. Bremser, W. Hässelbarth; *Analytica Chimica Acta* (1997) 348: 61-69
- [9] ISO Guide 35:2006 Reference materials - General and statistical principles for certification. ISO, Geneva.

PRECISIONES SOBRE LA EXACTITUD Y OTROS TÉRMINOS RELACIONADOS

Luis A. Santander Romero, Ignacio Hernández Gutiérrez y Rubén J. Lazos Martínez
 Centro Nacional de Metrología (CENAM)
 Km. 4.5 Carretera a los Cués, El Marqués, Queretaro.
<http://www.cenam.mx>

Resumen. El vocabulario internacional de metrología vigente, VIM 1993, cuya equivalencia en México está en la norma NMX-Z-055-1996-IMNC, incluye términos básicos ampliamente usados en el ámbito de la metrología como *exactitud*, *error*, *repetibilidad* y *sesgo*. En contraste con los documentos anteriores, la norma ISO 5725 parte 2 *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición*, actualmente en revisión como norma mexicana, introduce los términos de *precisión* y *veracidad*. El borrador de la nueva versión del vocabulario internacional de metrología, actualmente en revisión, intenta incorporar todos los términos anteriores. Por otro lado, la propia norma ISO 5725 parte 2 afirma que la exactitud es descrita por la veracidad y la precisión, lo cual es repetido en literatura especializada, dando lugar a un aparente conflicto con la definición de *exactitud de medición* dada por el VIM 1993 como la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando. En este trabajo se analizan las definiciones de los términos mencionados, se exponen las relaciones entre ellos y se proponen sus interpretaciones con objeto de ayudar a una mejor comunicación.

Palabras Claves. Términos en metrología

PRECISIONS ON ACCURACY AND OTHER RELATED TERMS

Abstract. The current International Vocabulary of Metrology, VIM 1993, equivalent to the standard NMX-Z-055-1996-IMNC in Mexico, includes basic terms widely used in metrology like accuracy, error, repeatability and bias. Contrasting with the former, the standard ISO 5725 - 2 *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*, under review as Mexican standard at the time of publication of this paper, introduce the terms *precision* and *trueness*. The draft of the VIM new edition, actually under review, intends to include all of the above mentioned terms. The ISO 5725 -2 standard states that accuracy is described by trueness and precision, as well as some other specialized literature does, apparently bringing some confusion with the VIM 1993 definition of measurement accuracy as the closeness of the agreement between the result of a measurement and a true value of the measurand. This paper analyzes the definitions of the terms mentioned, show their relationships, and proposes interpretations aimed to get a better communication.

Keywords. Vocabulary in metrology

I. Introducción

Es de uso común la ilustración de los términos *exactitud* y *precisión* mediante figuras como las que se muestra a continuación.

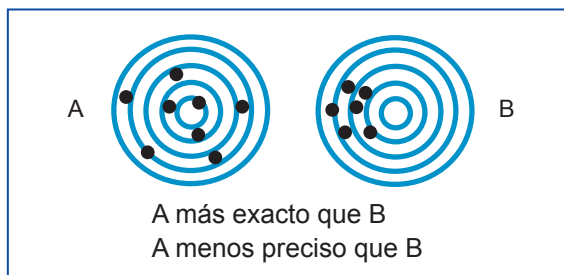


Figura 1. Representación usual de exactitud y precisión

Actualmente está en proceso la norma ISO 5725-2:1994 [1] como norma mexicana que desde su título está estableciendo que la *exactitud* contiene tanto a la veracidad como a la *precisión*, lo cual no concuerda con la utilización de figuras como las mencionadas.

Este trabajo analiza los términos a partir de sus definiciones formales con la intención de hacer propuestas que permitan disminuir las contradicciones y hacer un mejor uso de los términos en las aplicaciones.

II. Definiciones

Las definiciones de los términos a los que se refiere este trabajo se han transcrito, por integridad del mismo, de la International Vocabulary of Metrology, Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM 93) [6] cuyo equivalente es la norma mexicana NMX-Z-055-1996-IMNC [3], de la norma ISO 5725-1:1994 [4] que contiene el vocabulario para la norma ISO 5725-2 [1], del borrador de la norma ISO 3534-1 [5] y del borrador en revisión de la VIM 2004, [6] uno de cuyos propósitos, se entiende, es integrar las definiciones de términos básicos sobre metrología de los anteriores; también se ha considerado el NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods [7]. No se han considerado otras definiciones como las que se encuentran en las normas ISO/IEC 14253 [8] o IEC 60050-300 [9], y otras aplicables a campos más específicos.

Se ha considerado, como es usual, que las notas tienen un fin puramente aclaratorio, y no conllevan extensiones, restricciones o modificaciones a la definición.

Por otro lado, se considera aplicable el principio de sustitución, por el cual un término definido en términos de otros, conserva su sentido cuando se sustituyen las definiciones de los términos que lo componen.

La Tabla 1 muestra las definiciones de los términos *exactitud*, *veracidad*, *precisión*, *sesgo*, *repetibilidad*, *reproducibilidad*, *error*, *error sistemático* y *error aleatorio* transcritas de los documentos que se refieren.

III. Observaciones sobre las definiciones

Desde la emisión de la primera versión del VIM en 1993, las definiciones han evolucionado mediante la actualización de los términos, sin embargo han conservado la esencia de los conceptos.

Términos relacionados con la proximidad al valor verdadero

Error

- Se conserva como una definición operacional en términos algebraicos, por tanto de carácter cuantitativo.
- Incorpora el valor verdadero del mensurando como referencia.
- Reconoce la imposibilidad de conocer el valor verdadero del mensurando y sugiere la utilización de un valor convencionalmente verdadero.
- Ausente en la ISO 5725-1 y 2 [1,4], aunque analiza cada una de sus componentes.
- Es coherente con el cambio de la expresión *resultado de medición*, VIM 93 [2], a valor de una *magnitud obtenido por medición*, VIM 2004 [6].
- El error está compuesto de una componente sistemática y otra aleatoria. La segunda componente puede ser estimada únicamente cuando se dispone de más de un resultado de medición.
- El resultado de una medición al que se refiere el error depende de la manera de definir el mensurando. Si el resultado de medición significa el resultado de una lectura, puede hablarse del error asociado a este resultado de medición; pero también el resultado de la medición puede ser, por ejemplo el promedio de lecturas, y entonces puede hablarse del error de la medición como un valor asociado al conjunto de lecturas.

Error sistemático

- Como el concepto de error que le da origen, es de carácter cuantitativo y usa el valor verdadero del mensurando como referencia.
- Incorpora el requisito de un número infinito de mediciones bajo condiciones de repetibilidad.
- Su valor se calcula con todas las componentes sistemáticas que se conozcan. Cabe recordar que una de las funciones del metrologo es identificar todos los errores sistemáticos presentes en una medición.

Veracidad

- Tiene su origen en la ISO 5725-1 [4], y se menciona en la ISO 3534-1 [5], no está incluida en el VIM 93 [2], y aparece en el VIM 2004 [6].
- Es definida mediante la expresión *proximidad de concordancia*.
- El cambio de la expresión *valor de referencia aceptado a valor verdadero del mensurando* es coherente con la evolución de otros términos.
- Sugiere una comparación entre el promedio de un número grande de resultados de medición, infinito en el 93 [2], y un *valor de referencia aceptado*, el *valor verdadero* del mensurando en VIM 2004 [6].
- Una manera natural de cuantificarla sería mediante el error sistemático.
- En una nota de la definición del VIM 2004 [6] se afirma que la veracidad no puede ser expresada con un valor numérico. Aunque en otra nota comenta que está en relación inversa con el error: a mayor error corresponde menor veracidad, relación similar a la repetibilidad y la precisión, por lo cual no es clara la razón por la cual la veracidad no pueda ser expresada como un valor numérico.

Sesgo

- En la Norma NMX-Z-055-1996-IMNC (z55) [3], el término aparece como el *error de ajuste* de un instrumento de medición, posiblemente inspirado en la versión francesa en el [VIM93].
- La Norma ISO 3534-1 [5] define al sesgo de manera más general como el valor esperado del error de estimación.
- El concepto operacional del promedio del error se observa en todas las versiones.
- No obstante, el VIM 93 [2] y el VIM 2004 [6] se refieren a una característica de un instrumento de medida, la ISO 5725-1 a resultados de medi-

ción y por tanto coincide con la definición de error sistemático del VIM 93 y el VIM 2004 [2,6].

- El VIM 93 y el VIM 2004 lo identifican con el promedio del error de indicación [2,6].
- Implica la diferencia entre el valor obtenido de un número grande de resultados de medición en condiciones de repetibilidad y un valor de referencia.
- Cuando las mediciones son por lectura directa, su valor numérico coincide con el valor del error sistemático de las mediciones.

Términos relacionados con la dispersión de los resultados

Precisión

- Se observa consistencia entre VIM 2004, ISO 3534-1, ISO 5725-1 en el cambio de resultados de prueba a valores de una magnitud [4-6].
- La precisión se determina como la dispersión de los resultados de prueba realizados en condiciones estipuladas.
- Se considera como un término cuantitativo debido a que todas las referencias sugieren los parámetros para caracterizar tal dispersión.
- En la ISO 5725-2 [1] y en ESH [7] establecen que se requiere determinar la repetibilidad y reproducibilidad, para estimar la precisión.
- No está declarado expresamente el carácter cualitativo o cuantitativo del concepto; por un lado se define en términos de la proximidad de concordancia, asociado a veces a conceptos cualitativos, y por otro lado menciona formas de expresión numérica de la misma.

Repetibilidad

- El término es aplicable a resultados de mediciones.
- Aún cuando el VIM 93 la define en términos de la proximidad de concordancia, se menciona que puede ser expresada en términos cuantitativos [2].
- La VIM 2004 la define en términos de *precisión de la medición* y usa el principio de sustitución para indicar las condiciones de la medición [6].
- La VIM 2004 explicita las condiciones, a diferencia del [VIM 93] que se refiere a las *mismas condiciones*, y sólo en una nota se refiere a algunas condiciones específicas, sin excluir otras [2,6].

Fidelidad / repetibilidad (de un instrumento de medición)

- Debe considerarse que el término *repetibilidad de un instrumento de medición o fidelidad* es aplicable a instrumentos de medición, aún cuando su valor numérico pueda coincidir con la repetibilidad de mediciones cuando las mediciones son hechas por lectura directa.

Reproducibilidad

- Usualmente se considera que las condiciones varían discretamente de un valor fijo a otro valor fijo. No obstante, también puede interpretarse en el sentido de que la variación pueda ser continua.
- De manera análoga a la repetibilidad, el VIM 2004 define el concepto en términos de precisión de medición y lo sujeta a las condiciones de reproducibilidad definidas por separado [6].

Exactitud

- Desde su origen mantiene la expresión definitoria *proximidad de concordancia*.
- En la ISO 5725 [1,4] contiene como referencia *un valor de referencia aceptado* el cual tiene su contraparte en *un valor verdadero del mensurando* en el VIM 93 y *el valor verdadero* del mensurando en el VIM 2004. [2, 6]
- La VIM 93 y en la VIM 2004 lo declaran como un término cualitativo [2,6].
- La VIM 2004, a pesar de que lo declara como un término cualitativo, coincide con ISO 3534-1 [5], ISO 5725-1 [4] y ESH [7] donde se declara que existe una relación con el error sistemático y el error aleatorio.

REFERENCIA	Exactitud	Veracidad	Precisión	Sesgo
VIM 93 [2]	3.5 Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor verdadero del mensurando. Notas: 1. Exactitud es un concepto cualitativo. 2. El termino precisión no debe ser utilizado por exactitud.			5.25 Error sistemático de la indicación de un instrumento de medición. Nota: El sesgo de un instrumento de medición es normalmente estimado por el promedio del error de indicación sobre un apropiado número de mediciones repetidas.
VIM 2004 [6]	A2 Proximidad de concordancia entre el valor de una magnitud obtenido por medición y el valor verdadero del mensurando. Nota: 1. La exactitud no puede ser expresada como un valor numérico. 2. La exactitud esta inversamente relacionada con el error sistemático y el error aleatorio. 3. El termino "exactitud de medición" no debe ser utilizado por veracidad de medición y el termino "precisión de medición" no debe ser utilizado por "exactitud de medición".	A4 Proximidad de concordancia entre el promedio de un número infinito de valores de una magnitud obtenidos bajo condiciones especificas de medición y el valor verdadero del mensurando. Nota: 1. La veracidad no puede ser expresada como un valor numérico 2. La veracidad es inversamente relacionada al error sistemático únicamente. 3. El termino "veracidad de medición" no debe ser utilizado por exactitud de medición.	2.35 Proximidad de concordancia entre los valores de una magnitud obtenidos por réplicas de mediciones de una magnitud, bajo condiciones especificadas. Notas: La precisión de medición es usualmente expresada numéricamente por medidas de la imprecisión, como una desviación estándar, varianza o coeficiente de variación bajo las condiciones especificadas para la medición.	A14 Error sistemático de un sistema de medición. Nota: El sesgo de un sistema de medición es el promedio de los errores de indicación de un número infinito de mediciones del mismo mensurando llevadas acabo bajo condiciones de repetibilidad.
ISO 5725-1 [4]	Proximidad de concordancia entre un resultado de prueba y el valor de referencia aceptado. Nota: El termino exactitud, cuando aplica a un conjunto de resultados, involucra una combinación de componentes y un error sistemático común o un componente de sesgo.	Proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de un número grande de resultados de prueba y un valor aceptado de referencia. Nota: 1. La medición de la veracidad es usualmente expresada en términos del sesgo. 2. La veracidad ha sido utilizada como la exactitud de la media. Este uso no es recomendado.	Proximidad de concordancia entre resultados de prueba independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. Nota: 1. La precisión depende únicamente de distribución de errores aleatorios y no relaciona el valor verdadero el valor especificado 2. La medición de precisión usualmente es expresada en términos de imprecisión y calculada como una desviación estándar de los resultados de prueba. 3. Resultados de prueba independientes significa resultados obtenidos de una manera no influenciados por un resultado previo sobre el mismo objeto de prueba.	Diferencia entre la esperanza de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. Nota: Sesgo es el error sistemático total que se diferencia del error aleatorio. Puede haber una o mas componentes de error sistemático contribuyendo al sesgo. Una diferencia sistemática grande respecto al valor de referencia aceptado es reflejado en por un valor de sesgo grade.
ISO 3534-1 [5]	3.11 Proximidad de concordancia entre un resultado de prueba y el valor de referencia aceptado. Nota: El termino exactitud, cuando se aplica a un conjunto de resultados de prueba, involucra una combinación de componentes aleatorias con un error sistemático común o con un componente de sesgo.	3.12 Proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de un número grande de resultados de prueba y un valor aceptado de referencia. Notas: 1. La medida de la veracidad es usualmente expresada en términos del sesgo. 2. La veracidad ha sido utilizada como la exactitud de la media. Este uso no es recomendado	3.14 Proximidad de concordancia entre resultados de prueba independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. Notas: 1. La precisión depende únicamente de la distribución de errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o el valor especificado 2. La medida de la precisión usualmente es expresada en términos de imprecisión y calculada como una desviación estándar de los resultados de prueba. Una menor precisión se refleja como una desviación estándar grande. 3. Resultados de prueba independientes significa resultados obtenidos de una manera tal que no haya influencia de un resultado previo sobre el mismo objeto de prueba.	3.13 Diferencia entre la esperanza de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. Nota: Sesgo es el error sistemático total, en contraste al error aleatorio. Puede haber una o mas componentes de error sistemático contribuyendo al sesgo. Una diferencia sistemática grande respecto al valor de referencia aceptado es reflejado por un valor de sesgo grande.
ESH [7]	En metrología, la variación de medición total incluyendo no solamente la precisión, sino también el error sistemático entre el promedio de los valore medidos y el valor verdadero.		En metrología, la variabilidad de un proceso de medición alrededor de su valor promedio. La precisión es usualmente distinguida de la exactitud. La precisión puede ser descompuesta en variación a corto plazo o repetibilidad y variación a largo plazo o reproducibilidad.	Diferencia entre el promedio o valor esperado de una distribución y el valor verdadero. En metrología la diferencia entre precisión y exactitud la medición de precisión no es afectada por el sesgo, mientras que la medida de la exactitud se degrada con el incremento del sesgo.

Repetibilidad	Reproducibilidad	Error	Error sistemático	Error aleatorio
<p>3.6 Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de medición.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> Estas condiciones son llamadas condiciones de repetibilidad. Condiciones de repetibilidad incluye: mismo procedimiento de medición; mismo observador; mismo instrumento de medición; mismo lugar; repeticiones sobre periodos cortos de tiempo. La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la dispersión característica de los resultados. 	<p>3.7 Proximidad de concordancia entre los resultados de medición del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones cambiadas de medición.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> Una declaración válida de la reproducibilidad requiere la especificación de las condiciones cambiadas. Las condiciones cambiadas pueden incluir: principio de medición; método de medición; observador; instrumento de medición; lugar; condiciones de uso; tiempo. La reproducibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la dispersión característica de los resultados. 	<p>3.10 Resultado de una medición menos un valor verdadero del mensurando.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> Como un valor verdadero no puede ser determinado, en la práctica se considera un valor convencionalmente verdadero. Cuando es necesario distinguir error de error relativo, el anterior es algunas veces llamado error absoluto de medición. Este no debe ser confundido con el valor absoluto de error, el cual es el módulo del error. 	<p>3.14 Media que puede resultar de un número infinito de mediciones del mismo mensurando bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> Error sistemático es igual al error menos el error aleatorio. Como el valor verdadero, error sistemático y sus causas no pueden ser completamente conocidas. Para instrumentos de medición sea sesgo. 	<p>3.13 Resultado de una medición menos la media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando bajo condiciones de repetibilidad.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> El error aleatorio es igual al error menos el error sistemático. Debido a que solamente un número finito de mediciones puede ser realizado, solamente se puede hacer una estimación del error aleatorio.
<p>2.37 Precisión bajo condiciones de repetibilidad de medición.</p>	<p>2.41 Precisión bajo condiciones de reproducibilidad de medición.</p>	<p>A5 Diferencia entre el valor de una magnitud obtenida por medición y el valor verdadero del mensurando.</p> <p>Nota: Es necesario hacer la distinción entre error de medición y error relativo de medición.</p>	<p>A8 Diferencia del promedio de un número infinito de mediciones replicadas del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad y el valor verdadero del mensurando.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> El error sistemático y sus causas pueden ser conocidas o no. Se debe de aplicar una corrección para el error sistemático. El error sistemático es la diferencia entre el error y el error aleatorio. 	<p>A7 Diferencia entre el valor de la magnitud obtenido por medición y el promedio de un número infinito de réplicas de la medición del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad.</p> <p>Notas:</p> <ol style="list-style-type: none"> El error aleatorio de un conjunto de mediciones replicadas con una distribución, puede ser descrito por una varianza y tiene una esperanza de cero. El error aleatorio es la diferencia entre el error y el error sistemático.
<p>3.15 Precisión estimada bajo condiciones de repetibilidad.</p>	<p>3.20 Precisión bajo condiciones de reproducibilidad.</p>	<p>3.8 Resultado de prueba menos el valor de referencia aceptado (de una característica).</p> <p>Nota: El error es la suma de los errores aleatorios y errores sistemáticos.</p>	<p>3.10 Componente del error en la cual, en el curso de un número de resultados de prueba para la misma característica, se mantiene constante o varía de manera predecible.</p> <p>Nota: Los errores sistemáticos y sus causas pueden ser conocidos o desconocidos.</p>	<p>3.9 Componente del error en la cual, en el curso de un número de resultados de prueba para la misma característica, varía de manera impredecible.</p> <p>Nota: No es posible corregir el error aleatorio.</p>
<p>En metrología, la componente de medición de precisión que es la variabilidad a corto plazo y que ocurre bajo situaciones altamente controladas.</p>	<p>En metrología, la medición total de la precisión, especialmente incluyendo las componentes de variabilidad que ocurren a largo plazo y ocurren entre un instrumento de medición y otro, un laboratorio y otro, etc.</p>			

Tabla 1. Definiciones. Los números al inicio de cada una indican la cláusula del documento respectivo. En su caso, las traducciones son libres.

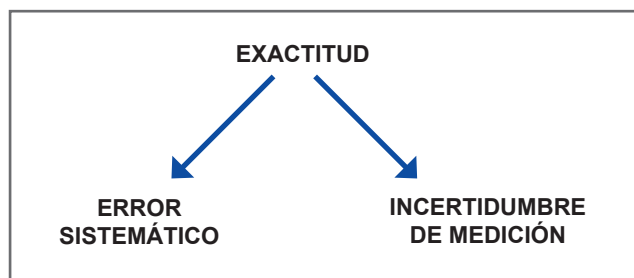


Figura 2. Componentes de la exactitud

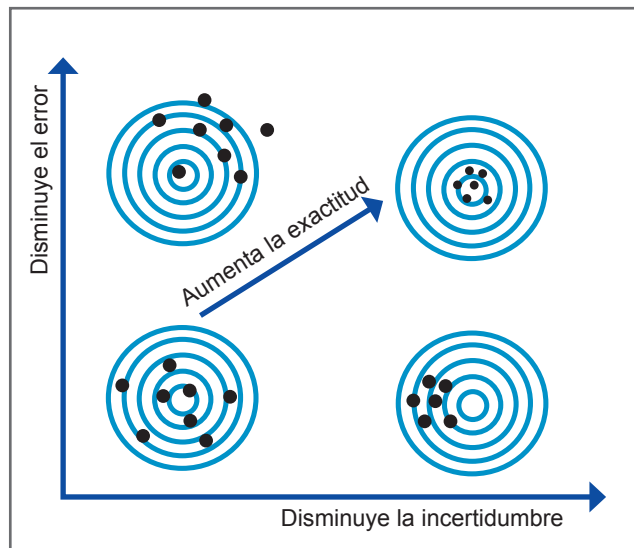


Figura 3. Representación de la exactitud, conforme a esta propuesta. Se considera que cada punto en las dianas no es debido exclusivamente a un solo efecto. (imagen adaptada de nota técnica de Analytical Methods Committee N° 13, Septiembre 2003)

IV. Discusión

En este trabajo encontramos dos aspectos esenciales de discusión sobre el término *exactitud*: su carácter cualitativo o cuantitativo, y la declaración frecuente de que incluye tanto la veracidad como la precisión.

Una nota en la definición del VIM 93 y el VIM 2004 de exactitud establece que el concepto es cualitativo. Por el contrario, el concepto, o expresiones donde aparece el concepto, lo utilizan generalmente con un carácter cuantitativo; baste mencionar los siguientes ejemplos:

- Los fabricantes de instrumentos incluyen frecuentemente una expresión cuantitativa de la exactitud como parte de las características de sus productos. Esta expresión incluye el caso de peor comportamiento posible, incluyendo las componentes sistemáticas y aleatorias [10].
- El concepto *clase de exactitud* [en la guía VIM 93 en el punto 5,19 [2] se refiere a la clase de instrumentos que satisfacen ciertos requisitos metrológicos destinados a conservar los errores dentro de los límites especificados, y por tanto requiere de valores – conceptos cuantitativos – para establecer los requisitos metrológicos. Cabe notar que el principio de sustitución no es aceptado en el término *clase de exactitud*.

Desde nuestro punto de vista, la definición de la *exactitud* no tiene elementos que puedan justificar plenamente la afirmación de que incluye la *veracidad* y la *precisión*.

Se reconoce que la definición en sus versiones dadas en la ISO 5725-1 en el punto 3.6 [4] y en VIM 2004 en el anexo 2, se muestran notas – aclaratorias – que declaran la relación de la exactitud con el error sistemático y el error aleatorio. En este mismo sentido, en la Introducción de ISO 5725-2 [1] se encuentra la afirmación de que “*Precisión ... junto con la veracidad, es el otro componente del concepto cualitativo exactitud*”. Esta afirmación es reproducida en su esencia en documentos emitidos por prestigias instituciones [11].

En 1988, Ku [12] del prestigiado National Bureau of Standards (NBS), hoy National Institute of Standards and Technology (NIST), afirma que la exactitud contiene tanto al *sesgo* –ahora entendido como error sistemático–, como a la *precisión*, y propuso usar un índice de exactitud formado por dos números, uno que indique el *sesgo*, y otro para indicar la *precisión*.

Es notable que el concepto de incertidumbre de la medición no esté mencionado en ninguna de las versiones de la definición de *exactitud*.

El DKD, reconocido organismo acreditador, usa [la Guía DKD-R 6-1 [13] la suma del error con la incertidumbre de medición expandida para asignar un valor numérico a la exactitud. De manera similar, los requisitos metrológicos relacionados con las clases de exactitud de pesas están establecidos [OIML 14] en términos del *error* y la *incertidumbre*.

El término *sesgo* también está sujeto a discusión: en algunas ocasiones se utiliza con el concepto establecido en ISO 5725-1 [4], en la cual se asocia a resultados de medición, y en otras se refiere a las características de instrumentos de medición, siguiendo al VIM 93 [2] y a VIM 2004 [6].

V. Conclusiones

En nuestra opinión, los términos *exactitud* y *veracidad* bajo la consideración de estar limitados por su carácter cualitativo son útiles para facilitar el lenguaje, y evitar las aclaraciones siempre necesarias de expresiones como *gran repetibilidad*, en las que no queda claro si las mediciones aludidas tienen una baja o alta dispersión. Al respecto, cabe recordar el bien conocido enunciado de Lord Kelvin en el sentido de la necesidad de cuantificar, por lo que los términos con carácter cualitativo no tendrían tanta utilidad como los cuantitativos.

El uso de la expresión *proximidad de concordancia* no es concluyente sobre el carácter del término con él definido.

Se propone entonces modificar las definiciones de modo que los términos tengan un carácter cuantitativo, en este caso la *veracidad* perdería su razón de ser porque sería equivalente a *error sistemático*.

La definición de *exactitud* puede actualizarse de manera tal que

- obtenga de origen un carácter cuantitativo, se distinga del *error*,
- contenga tanto el *error sistemático* como a la *incertidumbre de la medición* (ver figura 2),
- acepte la aplicación del principio de sustitución en términos como clase de exactitud.

La figura 3 [15], muestra una interpretación gráfica del término exactitud.

En relación a esta propuesta, la redacción de la definición de *exactitud* se puede aprovechar la forma operacional en que se calcula la exactitud, por ejemplo la expuesta en la guía DKD-R 6-1 [13].

Con respecto al *sesgo*, se considera deseable uniformizar su entendimiento y evitar discrepancias entre los distintos documentos usados en metrología, independientemente de su especialidad.

Los autores consideran conveniente que esta propuesta se discuta en los foros apropiados, con la esperanza de que los argumentos expuestos contribuyan a mejorar la comunicación entre los metrologos.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen a Ma. Guadalupe Velasco Blanco la propuesta del tema y a Félix H. Pezet Sandoval la revisión del documento.

VII. Referencias

- [1] [5725-2] ISO 5725-2:1994: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [2] VIM 93; BIPM: International vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993.
- [3] Z55 NMX-Z-055-1996-IMNC Metrología – Vocabulario de términos generales y fundamentales.
- [4] 5725-1 ISO 5725-1:1994: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 1: General principles and definitions.
- [5] 3534-1 ISO 3534-1:1993: Statistics -- Vocabulary and symbols -- Part 1: Probability and general statistical terms.
- [6] VIM 2004; ISO VIM (DGUIDE 99999): International vocabulary of basic and general terms in metrology, 2004.
- [7] ESH; NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/glossary.htm>, septiembre 2005.
- [8] (ISO/DIS 14253) a) ISO/DIS 14253-1, Part 1: "Decision Rules for providing conformance or nonconformance with specifica-

tion", ISO, Geneva, 1998 y b) ISO/DIS 14253-2, Part 2: "Guide to the estimation of uncertainty in GPS measurement, in calibration of measuring equipment and in product verification", ISO, Geneva, 1998.

- [9] IEC 60050-300: (2001-07). Versión Oficial en Español - Vocabulario Electrotécnico Internacional. Medidas e instrumentos de medida eléctricos y electrónicos.
- [10] HMS; Fraden Jacob, Handbook of modern sensors, American Institute of Physics, 1997.
- [11] Alistair Forbes, NPL SSfM Newsletter, 17 (2005) p. 7.
- [12] NBS Harry H. Ku, Statistical concepts in metrology with a postscript on statistical graphics, NBS Special Publication 747, 1988.
- [13] DKD Guía DKD-R 6-1 Calibración de medidores de pistón, diciembre 1998.
- [14] OIML OIML R 111:1994 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M2, M3.
- [15] AMC Technical brief, Terminology - the key to understanding analytical science. Part 1: Accuracy, precision and uncertainty, No. 13 Sep 2003, Royal Society of Chemistry.

REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE PRODUCTORES DE MATERIALES DE REFERENCIA

Oscar Martínez

Laboratorio Costarricense de Metrología
500 m Norte de Muñoz & Nanne, Ciudad de la Investigación,
San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica
<http://www.lacommet.go.cr>

Resumen: Los materiales de referencia certificados son ampliamente utilizados para la calibración de equipos de medida, y para la evaluación o la validación de los procedimientos de análisis. Hay un aumento en el número de los productores de materiales de referencia y una demostración de su capacidad científica y técnica es un requisito básico para asegurar la calidad de los materiales de referencia, por esta razón, la guía ISO 34 (o la ILAC-G12) muestra los requisitos generales de acuerdo con los cuales un productor del material de referencia tiene que funcionar, y si desea ser conocido como competente en la producción de los materiales de referencia. Estos son los requisitos de la organización y administración, y los requisitos técnicos y de producción.

Palabras claves. ISO, materiales de referencia, calibración, sistema de calidad

REQUIREMENT FOR THE ENSURING THE COMPETENCE OF REFERENCE MATERIALS PRODUCERS

Abstract. The standard reference materials are widely used for the calibration of measuring equipment and for the evaluation or validation of measurement procedures. There is an increasing number of reference material producers, and a demonstration of their scientific and technical competence is now a basic requirement for ensuring the quality of reference materials. For this reason, the ISO Guide 34 (or ILAC-G12) sets out the general requirements in accordance with which a reference material producer has to demonstrate that it operates, if it is to be recognized as competent to carry out the production of reference materials. These are the organization and management requirements and the technical and production requirements

Keywords. ISO, standard reference material, producer, calibration, quality system

I. Introducción

El uso de materiales de referencia para calibrar y ajustar equipos, utilizados tanto en la producción como en el aseguramiento de las características de sus productos o para transferir las cantidades medidas entre laboratorios de pruebas, ha permitido al sector industrial optimizar y tener bajo control sus procesos productivos, ofreciendo productos homologados, que satisfagan las necesidades de sus clientes, haciendo posible la adquisición de bienes de calidad.

Sin embargo, ante la creciente demanda de materiales de referencia, han proliferado productores que deben cumplir un requisito básico, “*demostrar su competencia científica y técnica*”, para asegurar la calidad de los materiales, siendo indicados estos requisitos en la guía ISO 34 [1].

II. Requisitos de la Guía ISO 34

Los requisitos establecidos en esta guía son subdivididos en dos secciones denominadas “Requisitos de organización y administración” y “Requisitos técnicos y de producción” los cuales a su vez son subdivididos para facilitar su comprensión y aplicación, como puede ser apreciado en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Requisitos del sistema de calidad

- Política de calidad
- Sistema de calidad
- Organización y administración
- Control de documentos e información
- aprobación y emisión
- cambios en los documentos
- Revisión de solicitudes, ofertas y contratos
- Uso de colaboradores
- Obtención de servicios y suministros
- Comentarios del cliente
- Control de no conformidades de los materiales de referencia
- Acciones correctivas
- análisis de causas
- Acción preventiva
- Registros
- Auditorías internas
- Revisión por la dirección

- Dirección, personal y entrenamiento
- Colaboradores
- Planeación de la producción
- Control de la producción
- Medio ambiente
- Manejo del material y almacenamiento
- Servicio posterior a la distribución
- Preparación del material
- Evaluación de la homogeneidad y la estabilidad
- Métodos de medición
- Equipo de medición
- Trazabilidad y validación
- Evaluación de datos
- Caracterización
- Asignación de los valores de las propiedades y sus incertidumbres
- Certificados e información para los usuarios

Tabla 1. Requisitos de organización y administración de acuerdo a la guía ISO 34:2000 [1]

Tabla 2: Requisitos técnicos y de producción de acuerdo a la guía ISO 34:2000 [1]

Como es posible notar, la estructura de esta guía es similar a la observada en normas como ISO 9000, ISO 14000 e ISO 17025, llegando a ser compatibles entre ellas y complemento de las actividades desarrolladas en la compañía, especialmente los requisitos atinentes al sistema de calidad.

Asimismo, a nivel internacional existen otras guías que establecen los requisitos para proveedores de materiales de referencia tal como es el caso de guía ILAC G 12:2000, que establece los requerimientos para la competencia de productores de materiales de referencia, siendo complementaria en algunos aspectos a la guía ISO 34.

II.1. Sistema de calidad

El productor debe establecer, implementar y mantener un sistema de calidad apropiado a la naturaleza de las actividades, el mismo debe contar con las políticas, sistemas, programas, procedimientos, instrucciones, hallazgos, etc. documentados, con la extensión necesaria, para permitirle asegurar la calidad de los materiales de referencia que produce. Toda esta documentación debe ser comunicada, entendida y encontrarse disponible para ser implementada por el personal concerniente, por lo tanto, este requisito brinda la libertad de establecer un sistema de calidad que podrá ser tan complejo como nuestra interpretación y comprensión de los procesos.

La Institución productora de materiales de referencia debe estar legalmente establecida, organizada, contar con personal directivo respaldado por personal técnico, contar con la autoridad y los recursos necesarios para delegar responsabilidades y para identificar discrepancias con el sistema de calidad, contar con una dirección técnica responsable de las operaciones técnicas, donde la calidad del trabajo realizado, no sea dependiente o susceptible a las presiones comerciales o financieras.

Uno de los aspectos que enfrenta una Institución al establecer un sistema de calidad, es la complejidad del sistema para el control de la documentación, donde el fin último de éste, es evitar contar con documentos inválidos u obsoletos disponibles dentro de la documentación del sistema de calidad, por lo tanto, es necesario contar con los mecanismos para regular la emisión, cambios, aprobación y control de la documentación. Una solución práctica, adoptada por algunas instituciones, es el uso de la red interna de comunicación, manteniendo un sistema digital como una solución práctica y viable, donde solamente se encuentran disponibles documentos vigentes, y el acceso a los mismos está restringido a las propiedades del usuario, reglando la actualización y retiro de documentos con procedimientos internos.

Se debe realizar la revisión de toda solicitud, oferta o contrato concerniente a la producción del material de referencia, asegurando que los requerimientos están definidos adecuadamente, documentados y comprendidos, y que el productor tiene la capacidad y los recursos para satisfacer los requerimientos y, en caso de existir diferencias entre los requisitos de la orden y aquellos de la oferta, debe existir la posibilidad de solucionar las diferencias a satisfacción del productor y del cliente o comprador, manteniendo el respaldo documental pertinente, siendo este requisito atingente con cualquier actividad subcontratada por el productor que afecte la calidad del material de referencia.

Al ser subcontratados los servicios de colaboradores empleados en el proceso de producción, éstos deben demostrar que son capaces de cumplir con los requisitos técnicos y de aseguramiento de calidad relevantes a sus actividades; de manera similar los suministros y servicios, que sean utilizados, deben cumplir las especificaciones adecuadas para aseverar la calidad de sus materiales de referencia, contar con los mecanismos adecuados para asegurar que estos van a ser empleados según los requisitos especificados, mantener el registro histórico y documental de los principales proveedores y colaboradores de quienes obtenga equipos y materiales consumibles.

El sistema de calidad debe contar con una política y procedimientos que deben implementarse cuando se presente en algún aspecto de sus actividades de producción el incumplimiento de sus propias especificaciones, estableciendo el control del trabajo no conforme. En tal caso, es necesario realizar el análisis de causa y las acciones correctivas adecuadas a la magnitud del problema encontrado, dando seguimiento a la misma, para asegurar la efectividad de la solución. Por otra parte, los procedimientos como parte de un proceso de operación dinámico, deben ser sometidos a revisiones periódicas, para determinar posibles fuentes de no conformidades e identificar las oportunidades de mejora, permitiendo la aplicación de acciones preventivas y asegurando su eficacia. Es en este proceso de autoanálisis donde es importante considerar todas las fuentes de información, siendo trascendental conocer la apreciación del producto por el cliente. En cierta medida, la atención de trabajo no conforme, aplicación de acciones correctivas y preventivas, exige a los actores del proceso la asimilación y vivencia de la filosofía de calidad de la organización.

El productor del material de referencia debe establecer y mantener los procedimientos para la identificación, recolección, codificación, acceso, almacenamiento, mantenimiento y disposición de los registros de calidad y técnicos. Los registros de calidad son documentos que proporcionan evidencia objetiva del grado de cumplimiento de los requisitos para la calidad o la efectividad de la operación del sistema de calidad, incluye informes de auditorías internas, registros de las revisiones por la dirección y registro de accio-

nes correctivas y preventivas. Por otra parte, los registros técnicos son una compilación de datos e información que provienen de llevar a cabo los procedimientos de pruebas y calibraciones, los cuales indican si los parámetros especificados de calidad o de proceso son alcanzados. Dentro de estos se incluyen formatos, cuadernos de trabajo, hojas de control, gráficos o cartas de control, reportes de certificación, certificados de calibración, reportes de medición, etc.

Se debe contar con un programa de auditorías internas, como herramienta, para asegurar que las operaciones continúan cumpliendo con los requisitos del sistema de calidad, de cuyos hallazgos y acciones correctivas se debe mantener el debido registro.

Finalmente, dentro de los requisitos del sistema de calidad, la dirección debe revisar el sistema y el proceso de producción, para asegurar su continua adecuación y efectividad e introducir cualquier cambio necesario o mejora.

II.2. Requisitos técnicos y de producción

El productor del material de referencia debe contar con personal suficiente, teniendo la educación necesaria, entrenamiento, conocimiento técnico y la experiencia para las funciones asignadas, contando con la evidencia que demuestre su competencia; en caso de necesitar la ayuda de un colaborador éste también debe ser capaz de demostrar su experiencia en el proceso de elaboración donde colabora o en la caracterización del material de referencia bajo un esquema de pruebas interlaboratorio, teniendo a mano la evidencia que lo demuestre.

El proceso de producción debe estar claramente definido y conocido por el productor y los actores que participan en él, de tal manera que puedan ser identificados, medidos y controlados los puntos críticos, que afectan la calidad del material de referencia, permitiendo planificar estas etapas del proceso desde la selección del material hasta el servicio posterior a la distribución.

Es necesario que las condiciones ambientales sean las adecuadas y conocida, para cada etapa del proceso de producción y almacenamiento, evitando invalidar el valor de la propiedad certificada, entre ellas se pueden considerar las condiciones de temperatura, humedad, iluminación, calidad del aire, número de partículas por metro cúbico de aire, etc. Incluyendo las precauciones adecuadas de salud, seguridad y protección ambiental.

Siempre que sea posible, el material de referencia certificado (MRC) debe tener propiedades estables a lo largo de su utilización [5], por lo tanto, al cliente se le debe definir el periodo de validez de la propiedad certificada indicándole: las condiciones de almacenamiento, antes y después de la apertura del recipiente, precauciones especiales; en el caso, que la propiedad certificada cambie con una velocidad conocida, es posible indicar en la información que acompaña al MRC, el valor de la propiedad en distintos tiempos.

Los procesos de empaque y etiquetado deben realizarse en las condiciones adecuadas para evitar la contaminación o extravío de la muestra, asegurando así el valor certificado o la integridad del producto hasta la ruptura del sello de seguridad. En la Figura 1. se puede observar el diseño de la etiqueta del material de referencia de pH 4, la cual fue elaborada considerando la guía ISO 31 [3]. En ella se indica la codificación del material de referencia MRC - XXXY donde, MRC son las siglas de material de referencia certificado, XXX es un número consecutivo que identifica a la matriz del material de referencia e y es un consecutivo en letra minúscula (iniciando con la letra a) que identifica el lote; el lugar de procedencia, el número de envase, la matriz utilizada, el contenido neto y otra información que es importante para el cliente.



Figura 1. Etiqueta del material de referencia certificado de pH 4, lote a.

En la preparación del material de referencia el productor debe establecer si este ha sido adecuado e incluir en sus procedimientos, cuando sea apropiado:

- un análisis cuantitativo para verificar el tipo de material
- molienda, tamizado y homogenizado
- determinación de la distribución del tamaño de partícula
- limpieza de los contenedores de la muestra
- secado y esterilización
- empacado de muestras representativas del lote
- pruebas de homogeneidad
- pruebas de estabilidad

Cuando sea requerido el productor realizará evaluaciones de la homogeneidad y estabilidad, donde la estabilidad se determina al concluir la homogeneidad. Respecto a esta última característica, es necesario mencionar que al indicar que una matriz es homogénea respecto a una propiedad dada, se está indicando que la propiedad certificada no cambia entre las partes del material, sin embargo, esta aseveración no aplica a otras propiedades del material. Este estudio puede ser llevado a cabo al realizar el análisis de varianza de los resultados, agrupados por envases y de esta manera determinar si existen variaciones significativas entre envases y dentro del envase. Las recomendaciones en el diseño experimental pueden ser consultadas en la guía ISO 35 [6].

La estabilidad del material de referencia debe ser considerada a largo plazo (vida útil) y a corto plazo (condiciones extremas de almacenamiento y transporte). Este proceso es llevado a cabo con el proceso isocronológico o clásico de estabilidad. En este último, se prepara el material bajo condiciones idénticas, realizando el análisis del material de referencia, periódicamente, bajo condiciones de reproducibilidad [6].

Los métodos y equipos de medición deben ser apropiados y estar funcionando dentro de un programa de control metrológico, de igual forma se debe identificar claramente los equipos que se encuentran fuera de especificaciones, situación en la cual es habitual observar el uso de etiquetas adhesivas con la leyenda "no apto para su uso" o "fuera de especificación".

Se deben usar y documentar procedimientos técnicamente validados para caracterizar los materiales, donde los planteamientos incluyen mediciones que se llevan a cabo usando:

- un método primario,
- dos o más métodos de referencia independientes por una organización,
- una red de organizaciones calificadas usando métodos de exactitud demostrable y teniendo una valoración de la incertidumbre de medición conocida y aceptable,

- un planteamiento por un método específico (estudio de intercomparación), dando el valor de la propiedad valorado únicamente por el método específico.

En el proceso de certificación de materiales de referencia desarrollado en LACOMET, se utiliza la celda diferencial de pH para asignar el valor del candidato, siendo esta una metodología específica reconocida internacionalmente para asignar el valor de pH por comparación, utilizando como referencia un patrón primario, permitiendo al mismo tiempo cumplir otro requisito técnico "la trazabilidad" de la propiedad certificada, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, hasta la definición de la unidad de pH, teniendo todas las incertidumbres establecidas y manteniendo evidencia documental de las mediciones.

El producto final del proceso, es el material de referencia, debidamente empacado, identificado y acompañado del correspondiente certificado. Es en este documento donde aparecerá la información necesaria para que el usuario final utilice correctamente el material de referencia y conozca el valor y su incertidumbre estándar y expandida asociada [3]. En el certificado puede brindarse la siguiente información:

- **Fecha de emisión**, en donde se indica la fecha de emisión del certificado.
- **Breve descripción del uso del MRC**
- **Fuente del material**, mostrando información sobre la procedencia de la materia prima y proceso al cual fue sometido antes de su embalaje cuando proceda.
- **Proceso de certificación**, se brinda una breve descripción del proceso de certificación y del o los materiales de referencia utilizados en el proceso.

- **Almacenamiento**, en donde se indica las condiciones ambientales de almacenamiento bajo las cuales no se ve afectado el valor certificado.
- **Instrucciones para su uso**, en donde se describe claramente la forma correcta de utilizar el material certificado, haciendo mención de las variables que podrían invalidar la propiedad certificada
- **Expiración del certificado**, debe indicar el momento en el cual la certificación es invalidada.
- **Observaciones**, incluirá toda información que el personal técnico considere importante para la correcta interpretación de la información del certificado.
- **Firmas**, la información del certificado debe ser respaldada con las firmas del encargado o jefe del departamento, y del responsable de la certificación o proceso de análisis.

Además, debe ser incluida toda la información relevante y aclaratoria que evite cometer cualquier error, uso incorrecto del material de referencia o mala interpretación al cliente que invalide el valor certificado de la propiedad del material.

III. Comentarios finales

Es importante resaltar que estos requisitos, lejos de hacer más lento y engorroso el proceso de producción, buscan crear un escenario en el cual es posible establecer una relación estrecha entre el productor y el cliente, fundamentada en la confianza, comunicación y la transparencia de las etapas de producción del material de referencia. Por esta razón, el desarrollo del sistema de calidad y el cumplimiento de los requisitos técnicos, deben ser contemplados como una inversión, que afecta la cultura de la organización, promoviendo cambios en la forma de pensar y actuar de los trabajadores, ofreciendo finalmente ventajas estratégicas y competitivas para el productor.

IV. Referencias

- [1] International Organization for Standardization "Guide 34 - General requirements for the competence of reference materials producers" Switzerland : ISO, 2000
- [2] International Organization for Standardization "Guide 30 - Terms and definitions used in connection with reference materials" Switzerland : ISO, 1992
- [3] International Organization for Standardization "Guide 31 - Uses of certified reference materials", Switzerland : ISO, 2000
- [4] F.G.K. Baucke. Differential-potentiometric cell for the restandardization of pH reference materials. 1994
- [5] International Organization for Standardization "Guide 33- Uses of certified reference materials", Switzerland : ISO, 2000
- [6] International Organization for Standardization "Guide 35- Reference materials – General and statistical principles for certification", Switzerland : ISO, 2006.

LACOMET
Laboratorio
Costarricense de Metrología

Laboratorio de Cantidad de Materia

CERTIFICADO DE ANALISIS
Material de Referencia de pH 4
MRC – 100a

Fecha de Emisión: 2005-04-27

Este material de referencia ha sido elaborado para realizar la calibración de sistemas de medición con electrodos de pH, este certificado NO certifica la pureza del Platino ácido de potasio, solamente el valor de pH de una disolución 0,05 mol/kg, elaborada según el procedimiento descrito en este certificado.

Fuente del material:
Platino ácido de potasio (KHC₄H₃O₆), calidad para análisis, marca Fisher, homogeneizada y deshidratada antes de su empaque en presentaciones de 30 g.

Proceso de certificación:
El valor certificado fue obtenido al determinar la diferencia de pH entre MRC 100a y el estándar de referencia primario SRM 105 h, elaborado por el National Institute of Standards & Technology de los Estados Unidos de Norte América, utilizando una celda diferencial de pH, como medio de comparación.

Mantenimiento y vigencia de la certificación del material de referencia:
Se asegura el mantenimiento del valor certificado o la comunicación de los posibles cambios durante el periodo de vigencia del producto de acuerdo a lo establecido en nuestro sistema de calidad.

Almacenamiento:
El MRC – 100a es estable cuando es mantenido en su recipiente original, debidamente cerrado en un ambiente seco y en condiciones de temperatura entre 10°C y 30°C.

Instrucciones para su uso
Antes de su uso, el MRC – 100a debe ser deshidratado por 2 horas a 110°C y ultrasonido en un disolvente que utilice Mg(ClO₄)₂ como desecante.

Utilice agua destilada recién destilada, libre de mohos u otros contaminantes, cuya conductividad sea igual o menor a 2 µS/cm, esta debe estar libre de gases que afectan la propiedad caracterizada como CO₂.

Preparación de la disolución 0,05 mol/kg:
Pese por diferencia aproximadamente 0,5 g del MRC pH4 100a, con exactitud de 1 mg, en una botella de polietileno, limpia y seca, con una capacidad de 1 dm³. Añada una cantidad de agua destilada que al valor obtenido al multiplicar el m_{agua} por 57,567, con una exactitud de 0,1 g. Agite hasta disolver completamente el sólido. La preparación gravimétrica anterior, puede ser leuada a cabo siempre y cuando el valor de m_{agua} sea mayor a 4,0 g.

La disolución debe ser protegida de la evaporación y la formación de mohos, la disolución debe ser sustituida cada 15 días o cuando haya presencia de moho o formación de sedimento en un periodo de tiempo mayor.

Este Certificado de Calibración no puede ser reproducido parcialmente.
El certificado no es válido sin las firmas y sin el sello.

Laboratorio Costarricense de Metrología. Tel: (505) 203 5580, (506) 288 9367, Fax: (505) 203 5133
Ciudad de la Investigación, Apdo. 1734-2050, San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica

1 / 2

Figura 2. Certificado de análisis de un material de referencia, página 1

LACOMET
Laboratorio
Costarricense de Metrología

Laboratorio de Cantidad de Materia

Expiración del certificado
La certificación de este material de referencia es válida hasta finales de abril del 2006, siempre y cuando el material de referencia haya sido almacenado bajo las condiciones anteriormente indicadas y su sello de seguridad NO haya sido violado. La contaminación del material de referencia, invalida la certificación de mismo.

Información del Patrón Utilizado

Descripción	Identificación	Trazabilidad
Material de referencia primario de pH, Platino ácido de potasio	SRM 105 h	National Institute of Standards & Technology NIST

Resultados del Análisis ⁽¹⁾

Temperatura/ °C	pH	Incertidumbre Estándar ⁽²⁾	Incertidumbre Expandida ⁽³⁾
25,0	4,0081	0,0008	0,0017

Observaciones:

⁽¹⁾ Método de análisis: Por comparación de las lecturas del material de referencia primario, y el candidato a material de referencia, acorde al procedimiento: LACOMET-CNL-PR-24. Procedimiento básico en la elaboración de materiales de referencia de pH, utilizando la celda diferencial.

⁽²⁾ La incertidumbre estándar de la medición se determinó conforme a la Guía to Expression of Uncertainty in Measurement, en la cual se toma en cuenta la incertidumbre del patrón, del método de análisis y las condiciones durante el análisis.

⁽³⁾ La incertidumbre expandida reportada se obtuvo multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de $k = 2$, que para una distribución normal corresponde a una probabilidad de cobertura de aproximadamente al 95 %.

Carlos Paniagua Vásquez
Departamento de Cantidad de Materia

Oscar Martínez Murillo
Responsable del análisis

Este certificado de Calibración no puede ser reproducido parcialmente.
El certificado no es válido sin las firmas y sin el sello.

Laboratorio Costarricense de Metrología. Tel: (505) 203 5580, (506) 288 9367, Fax: (505) 203 5133
Ciudad de la Investigación, Apdo. 1734-2050, San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica

2 / 2

Figura 3. Certificado de análisis de un material de referencia, página 2

UTILIZACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA VALIDAR MÉTODOS DE MEDICIÓN

Mónica Gualotuña

Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN
Baquerizo Moreno E8-29 y Almagro, Quito, Ecuador
<http://www.inen.gov.ec>

Resumen. El presente documento trata sobre el proceso de Validación de Métodos de Medición, especialmente de los analíticos, la importancia de su realización en el laboratorio, y cuál es el propósito perseguido. Relata los aspectos que deben ser tomados en cuenta antes de comenzar la validación, los recursos necesarios, los parámetros que se deben analizar, los pasos a seguir durante la validación y después de ella. La validación debe demostrar la trazabilidad de la medición, esta condición puede alcanzarse utilizando materiales de referencia, que se seleccionan considerando determinados aspectos. Se cita un ejemplo del uso de un material de referencia certificado en la validación del método de medición de cobre y zinc en aguas de consumo, realizado en el Laboratorio de Ensayos Analíticos del INEN.

Palabras claves. Validación, materiales de referencia, métodos de medición

USE OF REFERENCE MATERIAL IN VALIDATION OF MEASUREMENT METHODS

Abstract. The present document deals with the Validation of Measurement Methods Process, especially regarding analytical methods, the importance that the laboratory applies it and the validation objectives. This document accounts for which aspects must be taken into account before the validation is begun; the necessary resources; which parameters must be analyzed, and the steps to carry out during and after the validation process. The validation must demonstrate the measurements traceability. This condition can be reached using reference materials, and these are chosen considering certain specific aspects. One example describes the use of Certified Reference Material during the validation of the Method for copper and zinc determination in drinking water, this validation was made in the Analytical Testing Laboratory of INEN.

Keywords. Validation, reference materials, measurement methods.

I. Introducción

Las mediciones en general, y particularmente las analíticas, se utilizan para tomar decisiones en diferentes campos: uno de ellos es la relación compra/venta o aceptación y rechazo; como puede ser aceptación de un producto en otro país; elección de un proveedor; evaluación de la conformidad de un producto, etc. La importancia que aquellas mediciones sean realizadas de una manera confiable, no siempre es evidente. El objetivo de la validación de métodos de medición es el establecimiento de una evidencia objetiva, documentada que demuestre con alto grado de probabilidad, que el método es lo suficientemente fiable para producir el resultado previsto dentro de los intervalos definidos.

“Las organizaciones que realizan mediciones analíticas deben tener bien definido un sistema de control de calidad y los procedimientos de aseguramiento de calidad.” [1]

La norma ISO/IEC 17025 que describe los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, menciona en sus elementos lo siguiente:

“5.4.5.1. La validación es la confirmación mediante examen y la aportación de evidencias objetivas que demuestren el cumplimiento de ciertos requisitos para el uso específico previsto.

5.4.5.2. El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos diseñados/desarrollados internamente, los métodos normalizados, utilizados fuera de su campo de aplicación previsto, y las ampliaciones y modificaciones de métodos normalizados, con el fin de comprobar que son apropiados para el uso previsto. La validación debe ser todo lo extensa que sea necesaria para atender las necesidades de la aplicación o campo de aplicación en cuestión. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento de validación utilizado y una declaración sobre la idoneidad del método para el uso que se pretende hacer del mismo.

5.4.5.3. El rango y la exactitud de los valores que se pueden obtener con los métodos validados (por ejemplo: incertidumbre de los resultados, límite de detección, selectividad del método, linealidad, límite de repetibilidad y/o reproducibilidad, robustez frente a influencias externas y/o sensibilidad cruzada frente a interferencias de la matriz de muestras/objetos de ensayo), evaluados para su uso previsto, deben ser los adecuados para satisfacer las necesidades de los clientes.” [2]

En un laboratorio se debería asumir que la validación es el primer paso a realizar cuando se adopta un método de rutina, y es responsabilidad del laboratorio el asegurar que esté validado adecuadamente, aún cuando se trate de un método “estándar” y ampliamente probado siempre se debe realizar una verificación en las condiciones del laboratorio, se debe estudiar determinados parámetros para conocer el comportamiento del método de ensayo.

La validación es un proceso que permite responder, así sea, a las exigencias de la norma que se ha escogido como requisito, a las exigencias del cliente o a los objetivos que tenga el laboratorio respecto a un método de medición particular.

II. Proceso de Validación

El proceso de validación comienza con la necesidad de realizarlo y con la consideración de los requisitos del cliente que solicita determinada medición. Se debe definir un responsable que se encargue de llevar a cabo dicha actividad. Es un proceso en el cual se deben considerar aspectos tanto técnicos, de calidad y económicos.

Entre los pasos a considerar en el proceso de validación tenemos: Estandarización del método de medición, Elección de los parámetros a estudiar, Diseño experimental y estadístico, Realización de los ensayos que conlleva el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos, Declaración y distribución del método validado.

Estandarización del método de medición

Aún cuando el método sea un método “estándar”, debe ser validado, en las condiciones del laboratorio, de tal manera que todas las etapas, los reactivos, materiales, instrumentos y equipos a utilizarse, queden perfectamente definidas y sean conocidas por el personal que va a realizar las determinaciones. Si es necesario se puede escribir un procedimiento interno, además del método oficial en el cual se amplíe la información o exista aclaraciones para facilitar la correcta ejecución del mismo.

“Se dice que un proceso de medición está “normalizado” cuando no existen errores sistemáticos de ningún tipo, ni errores aleatorios de causas especiales. Es decir, que la medición siempre se hace de la misma forma. Para lograr esto se requiere que exista:

- Un procedimiento de medición
- Personal capacitado
- Medio ambiente controlado
- Trazabilidad
- Control de instrumentos de medición, etc.

Lo anterior garantiza que durante el proceso de medición solo existan errores aleatorios de causas comunes, y como consecuencia se mide en condiciones de repetibilidad.

Normalmente en condiciones de repetibilidad, la distribución de probabilidad de los posibles resultados de un proceso de medición se asemejan a una distribución simétrica centrada conocida como función de “Gauss”.

Cabe mencionar que lo anterior está basado sobre una suposición idealizada en la que se cumple el teorema del límite central.”[3].

Parámetros a estudiarse

Las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad nos permiten obtener la variabilidad medida como una “ σ ” en condiciones de repetibilidad r y de reproducibilidad R , se debe evaluar el nivel de consistencia y estabilidad del método en el tiempo. Y a continuación, se analizarán otros parámetros como los siguientes:

- identificación
- selectividad
- límite de detección
- límite de cuantificación
- intervalo de trabajo
- recuperación
- estudios de variables de influencia (robustez)
- otros

Conocidos éstos se puede estimar la incertidumbre de la medición.

Se debe considerar si el método es “oficial” o “estándar”, es decir, si el método ha sido creado por un organismo, que ya se ha encargado de la validación de diseño del método, se dispondrá de información relacionada con la validación, que servirá para una confirmación del método en el laboratorio.

“Aún con esta información no se debe asumir que, sólo porque el método tiene datos estadísticos, los analistas en el laboratorio van a obtener los mismos resultados; es por ello que debe ser verificado en las condiciones particulares del laboratorio que lo va a implementar.”[4]

Si este no es el caso, y el método no presenta datos estadísticos, si es un método desarrollado por el laboratorio, o si se realiza una variación al método ya aceptado entonces, el laboratorio debe realizar una validación completa o lo que se conoce como una validación del diseño; en la cual se deben incluir parámetros como selectividad, sensibilidad, porcentaje de recuperación, rango de trabajo además de los que comúnmente son considerados.

La siguiente tabla puede servir como una guía sobre el grado de validación o revalidación requerida. [4]

III. Diseño experimental y estadístico

Es importante que el diseño experimental y estadístico sea realizado por una persona que conozca tanto del método a validarse como de herramientas estadísticas, que permitirán obtener información y conclusiones sobre el desempeño del método. Se debe añadir que el establecimiento del número de determinaciones, de réplicas, los técnicos involucrados en el proceso de validación, los equipos e instrumentos, así como reactivos a ser utilizados, es el resultado de un análisis entre los objetivos que se persiguen en la validación y de los recursos que se disponen.

Es necesario resaltar que al momento de determinar los parámetros, que se han seleccionado, generalmente, no se obtienen de un modo secuencial al programado sino que se obtienen como resultado final de un diseño experimental adecuado. Cabe señalar, que algunos pasos de este diseño sirven para determinar más de un parámetro a la vez. Se deben considerar varios aspectos al momento de definir un diseño experimental como son:

La complejidad del método de medición, define el número de repeticiones y la extensión de la validación. Existen métodos que al realizar una lectura directa ya producen resultados, en cambio otros, incluyen tratamiento de muestra o procesos de extracción o digestión, etc. tornándose más complejos, costosos o requieren de más de una etapa.

Uno de los objetivos de la validación es el de establecer trazabilidad en la medición que se está realizando, “la validación es un prerrequisito en el establecimiento de la trazabilidad.” [5]

Si se ha elegido dar trazabilidad a través de materiales de referencia, se debe considerar la disponibilidad de materiales de referencia certificados, lo cual trataremos en una sección posterior.

Existen dos criterios básicos y opuestos que deben ser considerados y balanceados al decidir la extensión de la validación de un método de medición con el objeto de asegurar un costo-beneficio acorde a las necesidades:

- a) ¿Es aceptable el riesgo de que una medición deje de estar conforme a la especificación cuando esté en uso?
- b) ¿Es conveniente mantener al mínimo el costo de la validación?” [6]

También es importante considerar las decisiones que se tomarán con los resultados de un método de ensayo y los requisitos del cliente. Éstas pueden ser decisiones sobre aceptación de lotes de un producto y, otras veces decisiones sobre qué tratamiento se debe realizar a un paciente para salvar su vida.

SITUACIÓN	GRADO DE VALIDACIÓN O REVALIDACIÓN REQUERIDA
Desarrollo de un método para un problema en particular.	Completo
Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular.	Completo
Un método establecido, realizar una revisión para incorporar innovaciones.	Parcial o completo
Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo.	Parcial o completo
Cuando el control de calidad indica que un método establecido cambia con el tiempo.	Parcial o completo
Establecer el método en un laboratorio diferente.	Parcial
Establecer un método con diferente instrumentación.	Parcial
Establecer un método con diferente operador.	Parcial

Tabla 1: Grado de validación o revalidación requerida.

Ensayos y tratamiento estadístico de resultados.

Los ensayos se van cumpliendo conforme al diseño experimental y, generalmente, se sigue un protocolo establecido por el responsable de la validación en el cual quedan determinados por escrito objetivos, responsables, los analistas que participarán, las muestras a ser ensayadas, el material de referencia o patrones a ser utilizados con el fin de demostrar trazabilidad, el número de determinaciones, fechas, y todo lo relativo al proceso de validación.

Los técnicos que se encarguen de la validación deben ser técnicamente competentes y con el suficiente conocimiento sobre los ensayos, de manera que puedan tomar decisiones durante la marcha del proceso de validación.

Una vez obtenidos los resultados de los ensayos se procede al tratamiento estadístico haciendo uso de las herramientas estadísticas definidas en el diseño experimental, lo cual es importante para que los objetivos de la validación se cumplan de la mejor manera, y que las conclusiones que se obtengan sean útiles.

Como ya se conocen todas las variables aleatorias de influencia y su impacto en la medición se debe evaluar la incertidumbre del resultado.

Declaración del método validado.

Se debe recordar que la validación de un método de ensayo es la respuesta a una necesidad. Lo que se quiere demostrar es que el método de ensayo es adecuado para el uso previsto, en consecuencia se quiere cumplir o satisfacer un requisito, generalmente el de un cliente el cual requiere de una incertidumbre u_r , a un nivel de confianza establecido.

Por lo tanto se debe demostrar que la incertidumbre u_m de la medición debida a los errores aleatorios de causas comunes que suceden durante la medición, más los heredados por trazabilidad, u otras fuentes de error, es menor o igual a la incertidumbre u_r , requerida al nivel de confianza establecido.

$$u_m \leq u_r \quad Ec/1/$$

Si se cumple esta desigualdad, se infiere que la medición es "exacta" para el fin establecido. Por lo tanto, el método es "válido". [6]

Cuando se ha definido lo anterior, y se han cumplido los objetivos de la validación, el método se declara como validado y se da a conocer en el laboratorio. Todos los registros relativos al proceso de validación deben ser mantenidos, controlados y forman parte de los documentos técnicos del laboratorio.

Se debe resaltar que las conclusiones obtenidas sobre el desempeño nos permiten fijar criterios de control, los que se utilizarán en el aseguramiento de calidad del método de ensayo en el laboratorio.

IV. Control de calidad del Método de ensayo

Una actividad continua en el laboratorio que ejecuta un método de ensayo, es el control de calidad. Una validación por control de calidad se realizará:

- En métodos que muestran inestabilidad con el tiempo.
- En métodos que muestran inconsistencia con el tiempo.
- En métodos normalizados que se establecen en diferentes laboratorios, diferentes analistas o diferentes equipos.
- Por aseguramiento de la calidad.

Para realizar este control de calidad quedan establecidos en el laboratorio criterios de aceptación y rechazo, y pruebas mediante las cuales demostraremos su cumplimiento. El laboratorio definirá responsables tanto para llevar el control como para realizar las pruebas de control de calidad, las cuales deben ser realizadas por quien haga uso del método de ensayo.

Entre las pruebas que se realizan tenemos las siguientes:

- Ensayos de repetibilidad

- Ensayos de reproducibilidad
- Ensayos de desviación
- Cartas de estabilidad y consistencia
- Verificación de linealidad
- Verificación de límites de detección y cuantificación
- Ensayos de aptitud entre laboratorios
- Análisis de varianza
- Pruebas de recuperación
- Pruebas de calificación entre técnicos
- Pruebas de control ambiental! [7]

En cada una de estas actividades que nos sirven para evaluar la calidad de nuestras mediciones es muy importante contar con una referencia confiable y segura, para lo cual se hace necesario el disponer de materiales de referencia o materiales de referencia certificados.

Materiales de Referencia Certificados

El rol de los MRCs es el de almacenamiento y transferencia de información, en tiempo y espacio, similar como sucede con un instrumento de medición.

La validación de los métodos de medición se puede realizar de diversas maneras. Por ejemplo por:

- Comparación con patrones de referencia (Físicos, MR, etc.)
- Comparación con métodos alternativos.
- Comparación entre laboratorios.
- Por evaluación de factores de influencia.
- Por evaluación de la incertidumbre.
- Por estudios de estabilidad, entre otros

El uso de MRC en una validación es una de las finalidades de los Mrc., y además, es utilizado en la validación de diseño y en la validación de control de calidad. No olvidemos que la validación es una actividad continua, la validación de diseño determina los parámetros y los criterios de aceptación y rechazo en el laboratorio, la validación de control de calidad verifica que se cumplan dichos criterios.

Además de la validación y control de calidad, los materiales de referencia certificados se utilizan para calibración de equipos, como también para la asignación de valores a otros materiales que a su vez también pueden ser MRCs; otros usos son el de mantener o establecer la trazabilidad para las escalas convencionales, como por ejemplo, el número de octanaje, la dureza, pH y ciertas sustancias puras seleccionadas que se usan para mantener la escala de temperatura internacional.

"Al elegir un MRC para la validación de un método de medición se debe considerar algunos aspectos como los siguientes:

- Elegir el nivel apropiado de acuerdo al nivel del proceso de medición.
- Buscar una matriz similar o lo más cercana a la de la muestra.
- Tratar de tenerlo en el estado físico y forma apropiada y similar a la muestra.
- La cantidad del MRC deberá ser suficiente para que cubra el proceso analítico totalmente.
- Asegurar que el valor de la propiedad sea estable.
- Evitar que las condiciones de almacenaje alteren el valor certificado.
- Si las propiedades del MRC cambian con el tiempo, es necesario que el certificado lo indique." [8]

En nuestra región resulta un tanto difícil cumplir con estas expectativas, pues a pesar que conforme avanza el tiempo van incrementándose el número de proveedores de materiales de referencia, todavía resulta difícil el poder adquirirlos, muchas veces es el costo, y otras es la dificultad de obtenerlos, ya sea porque en nuestro país no existe proveedores directos, por

lo que se deben comprar a través de intermediarios retardando la compra y elevando el costo; o aun cuando la compra se realiza directamente, siempre existe un margen de tiempo considerable hasta el momento de recibir el producto en el laboratorio. La dificultad se vuelve mayor si se requieren de MRC de matrices muy parecidas a las muestras a ensayar o que el analito se encuentre en los niveles en los que contiene la muestra.

Es por ello que en cada laboratorio se deben tomar decisiones sobre qué materiales de referencia utilizar, en base a los objetivos de la validación realmente importantes, y considerando lo que se dispone en el mercado.

En el Laboratorio de ensayos analíticos del INEN se realizó un estudio de validación de dos analitos: cobre y zinc en aguas de consumo, específicamente dos matrices: agua mineral natural y agua purificada. Para dicho estudio se utilizaron disoluciones espectrométricas de cobre y zinc, que son Materiales de Referencia Certificados por el CENAM, cada una con el valor y su incertidumbre. Se utilizó este material de referencia a lo largo de todo el proceso de validación en las siguientes actividades:

Calibración y verificación del desempeño del equipo de absorción atómica: ofrece la evidencia que la función de respuesta del equipo esté dentro de las especificaciones apropiadas para su uso en rutina.

Determinación del Límite de cuantificación: se realizaron soluciones del material de referencia de mínimas concentraciones de los analitos.

Recuperaciones: se prepararon soluciones de material de referencia de 5 niveles de concentración en las dos matrices en estudio. Los resultados obtenidos permitieron conocer, a la vez, la exactitud y el posible efecto matriz que existe durante medición.

Pruebas de repetibilidad y reproducibilidad: Participaron cuatro técnicos y cada uno preparó sus propias soluciones tanto para la calibración del equipo como para las adiciones a las muestras. Cada determinación se realizó en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad cambiando la variable de influencia, motivo del estudio. Los resultados obtenidos permitieron establecer los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad, que condujeron a la estimación de la incertidumbre de la validación, la cual sumada a la incertidumbre proveniente de la trazabilidad, y otras fuentes, permitieron estimar la incertidumbre del método de ensayo en el laboratorio.

Actividades de control de calidad: de una manera sistemática se preparan soluciones, de concentración conocida, de las disoluciones espectrométricas para verificar el desempeño de los técnicos al evaluar si los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad intermedia están dentro de los límites establecidos en el laboratorio.

También de manera sistemática, se realizan recuperaciones en las matrices que se están analizando para verificar la exactitud de determinado técnico y estimar la incertidumbre.

Durante las pruebas de intercomparación en las que ha participado el laboratorio se han utilizado materiales de control preparados con los MRCs.

V. Conclusiones

Se debe reconocer que el proceso y alcance de la validación, es el resultado de un análisis profundo de los objetivos y disponibilidad de recursos que tenga cada laboratorio.

En resumen, el laboratorio debe:

- Hacer lo mejor que pueda dentro de sus límites en cuanto a recursos humanos, de información, de tiempo y económicos.
- Considerar los requisitos y necesidades del cliente, y sobretodo, qué tipo de decisiones se tomarán en base a los resultados obtenidos por el método.
- Utilizar el conocimiento y experiencia que exista sobre el método de ensayo en cuestión.
- Considerar la equivalencia de métodos utilizados por otros laboratorios.

VI. Referencias

- [1] Eurachem Guide "The fitness for Purpose of Analytical Methods", pp1, 1998.
- [2] Norma ISO/IEC 17025, "Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", pp15-16, 2005
- [3] R. Martínez "Guía para la expresión de la incertidumbre de los resultados de una medición en Ensayos de Alimentos", Versión Preliminar, pp.5, 12, 2006.
- [4] M. Pedrero, "Validación de Métodos Analíticos, Curso sobre Buenas Prácticas de Laboratorio y cálculo de incertidumbre en volumetría y Gravimetría, pp.91,93, 2002.
- [5] Eurachem/CITAC Guide, "Traceability in Chemical Measurement", Workshop draft, pp25, 2002.
- [6] R. Martínez, "Validación de métodos de medición (Algunos comentarios)", pp.3, 5, 2006.
- [7] R. Martínez, "Validación de método de medición. Algunos conceptos, Material de Taller sobre Metodología de muestreo analítico, Principios de Metrología Científica y Cálculo de incertidumbre, FAO, pp. 38-39, 2006.
- [8] R. Basurto, "Qué son y para qué se usan los MRC", Material de la conferencia dictada en CENAM, pp. 18-19, 2005.

ENSAYOS DE APTITUD. REQUISITO EXCLUYENTE PARA DEMOSTRAR COMPETENCIA.

Rita Sosa Vera^(a), David Camaraza Aportela^(a), Xiober Brito Pedraza^(b)

Silvia López Victorero^(a) y Mabel Pazos Pérez^(a)

(a) Instituto de Investigaciones en Normalización (ININ)

Reina 412 e/ Gervasio y Escobar Centro Habana, La Habana 10300, Cuba
<http://www.inin.cubaindustria.cu>

(b) Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC)

Calle E No. 261, entre 11 y 13, Vedado, La Habana 10400, Cuba
<http://www.onarc.cubaindustria.cu>

Resumen. Es de todos sabido que la acreditación no es el resultado de un proceso puntual. En nuestro país, el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC) evalúa periódicamente a los laboratorios acreditados, revisando todos los factores determinantes para la obtención de resultados confiables, entendiéndose por ejemplo: fuentes de trazabilidad al Sistema Internacional (SI) que acepta el ONARC, la mayor capacidad de medición como elemento de expresión de la incertidumbre y la participación u organización en Ensayos de Aptitud por comparación interlaboratorios, por solo señalar algunos. Desde finales de los años 90 se realizan investigaciones conjuntas entre el ONARC y el ININ para establecer estrategias y metodologías que permitan organizar y desarrollar EA por comparaciones interlaboratorios e incluso, establecer los criterios generales para evaluar y reconocer a proveedores nacionales competentes.

Es objetivo del presente trabajo, declarar los criterios generales para el reconocimiento por parte del ONARC de proveedores nacionales de programas de EA (así como de los colaboradores asociados) que deseen, de forma voluntaria demostrar su competencia, basándose en el cumplimiento formal de una serie de requisitos internacionalmente reconocidos para la planificación e implantación de programas de EA. Estos criterios serán considerados para los casos de solicitar el reconocimiento del ONARC y, por consiguiente, serán evaluados durante los procesos de acreditación del ONARC. También mostramos las acciones desarrolladas por el Grupo de EA como principal promotor del cumplimiento de las políticas y procedimientos establecidos por el Órgano.

Palabras Claves. Acreditación, Ensayos de aptitud, intercomparaciones de laboratorios;

PROFICIENCY TESTING. EXCLUDING REQUIREMENT TO SHOW COMPETENCE

Abstract. As we all know, accreditation is not the result of a single particular process. ONARC (Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba) periodically assesses accredited laboratories by reviewing every factor playing a key function in the achievement of reliable results, for instance: ONARC-sanctioned sources of traceability to the International System of Units (SI); the Best Measurement Capability (BMC) as an element to express uncertainty, and participation in or the organization of Proficiency Tests (PT) by interlaboratory comparison, to mention just a few. In the late 1990s, joint research was undertaken by ONARC and ININ to establish strategies and methodologies aimed at organizing and developing PT schemes by interlaboratory comparison and even laying down general criteria to evaluate and recognize competent suppliers at domestic level.

It is the purpose of this paper to state general criteria for recognition by ONARC of national PT-scheme providers (and their associate collaborators) who are willing to voluntarily prove their competence on the basis of the formal fulfillment of a number of internationally recognized requirements on PT scheme planning and application. These criteria are to be taken into account in cases of requests for ONARC recognition and will therefore be evaluated during ONARC's accreditation processes. Actions undertaken by the PT Group as the major manager of ONARC-established policies and procedures are also included.

Keywords. Accreditation, Proficiency testing, laboratory intercomparison

1. Introducción

Ante un mercado cada vez más competitivo, una normativa cada vez más exigente en materia de calidad y seguridad, y unos objetivos empresariales cada vez más ambiciosos, la opción de seleccionar un laboratorio de ensayo o calibración acreditado que garantice resultados fiables esta convirtiéndose en una necesidad insoslayable, o sea, elegir un laboratorio que garantice la máxima competencia técnica supone para todos, clientes, autoridades competentes, organismos u otros, un gran impulso comercial para los productos.

Es de todos sabido que la acreditación no es el resultado de un proceso puntual. En nuestro país, el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC) evalúa periódicamente a los laboratorios acreditados, revisando todos los factores determinantes para la obtención de resultados confiables, entendiéndose por ejemplo: fuentes de trazabilidad al Sistema Internacional (SI) que acepta el ONARC, la mayor capacidad de medición como elemento de expresión de la incertidumbre y la participación u organización en Ensayos de Aptitud por comparación interlaboratorios, por solo señalar algunos.

Por otro lado, no podemos obviar la práctica internacional donde las entidades de acreditación de todo el mundo, utilizan la ISO/IEC 17025 como normativa de referencia para evaluar y declarar la competencia de un laboratorio y, a partir de este punto común, establecen acuerdos internacionales. Estos acuerdos, conocidos como MLA (Acuerdos Multilaterales) o MRA (Acuerdos de Reconocimiento Multilateral) han evolucionado hasta definir un contexto de colaboración y cooperación que permite que los resultados de los ensayos y calibraciones realizados por laboratorios, debidamente acreditados, sean aceptados fácilmente en otros países, siempre y cuando se hallan firmado acuerdos de reconocimiento entre entidades de acreditación.

En este contexto recordemos que en Noviembre del 2003, el ONARC fue evaluado por un Equipo Múltiple de la ILAC e IAAC con la finalidad de analizar al órgano y, por ende, a Cuba para ser firmante de los Acuerdos de Reconocimiento Mutuo de ambos organismos (internacional y regional) respectivamente.

Uno de los aspectos objeto de evaluación por la ILAC e IAAC esta vinculado al cumplimiento de los requisitos establecidos por dichas entidades respecto a la participación en Ensayos de Aptitud (EA), por cuanto se considera que esta es una herramienta útil para los laboratorios y para los Organismos de Acreditación como cumplimiento a las evaluaciones "in situ", que estos efectúan.

Desde finales de los años 90 se realizan investigaciones conjuntas entre el ONARC y el ININ para establecer estrategias y metodologías que permitan organizar y desarrollar EA por comparaciones interlaboratorios, e incluso establecer los criterios generales para evaluar y reconocer a proveedores nacionales competentes.

Es objetivo del presente artículo, declarar los criterios generales para el reconocimiento, por parte del ONARC, de proveedores nacionales de programas de EA (así como de los colaboradores asociados) que deseen, de forma voluntaria demostrar su competencia, basándose en el cumplimiento formal de una serie de requisitos internacionalmente reconocidos para la planificación e implantación de programas de EA. Estos criterios serán considerados para los casos de solicitar el reconocimiento del ONARC y, por consiguiente, serán evaluados durante los procesos de acreditación del ONARC. También mostramos las acciones desarrolladas por el Grupo de EA como principal promotor del cumplimiento de las políticas y procedimientos establecidos por el Órgano.

II. Desarrollo

A continuación se presentan los Criterios Generales que se definieron, los cuales se basan en requisitos establecidos en la ILAC G13: 2000, NC-ISO/IEC Guía 43-1:2000 y en los elementos pertinentes de la NC-ISO/IEC 17025:2000 aplicables a la caracterización, homogeneidad y estabilidad de los objetos de ensayos utilizados en los EA. Además, la organización responsable de coordinar y ofrecer un programa de EA debe asegurarse que todas las tareas relacionadas con la organización de un programa de ese tipo se realicen de manera COMPETENTE, ya sea, por la propia organización o con la ayuda de otros colaboradores.

Los criterios generales establecidos abarcan el cumplimiento de los siguientes requisitos:

- Sistema de Gestión de la Calidad.
- Colaboradores (Subcontratistas).
- Organización y logística del diseño.
- Elección del método o procedimiento
- Conducción de un programa de EA.
- Análisis de datos e interpretación de los resultados del programa.
- Comunicación con los participantes.
- Confidencialidad.
- Colusión y falsificación de resultados.

A continuación abordamos, a manera sintetizada, las consideraciones básicas que serán evaluadas en cada criterio.

Sistema de Gestión de la Calidad: el proveedor definirá y documentará su política, sus objetivos y su compromiso de asegurar y mantener la calidad de todos los aspectos relativos al EA que organice. La documentación será apropiada para el tipo de rango y volumen del EA que ofrezca, y además, definirá los aspectos relacionados con: diseño estadístico y formato de los programas de EA a utilizar, relación de procedimientos de trabajo, políticas sobre procedimientos confidenciales y éticos, políticas generales sobre participación, procedimientos para el tratamiento de quejas, evidencias de la formación, capacitación y evaluación del desempeño del personal del proveedor, colaboradores y coordinador sobre actividades específicas del programa de EA, entre otros.

Colaboradores (subcontratistas): El proveedor tendrá que demostrar que la experiencia y competencia técnica de sus colaboradores son suficientes para las tareas que les han sido asignadas, y que cumplen con los criterios establecidos por el ONARC. En el caso que se subcontrate cualquier parte de las pruebas de materiales u objetos de ensayo (ej. para evaluar su homogeneidad o la estabilidad), ese trabajo se encargará a un laboratorio acreditado.

Organización y logística del diseño: La etapa de planificación será fundamental, ya que se deberán identificar y manejar todos los procesos que influyan directamente en la calidad del programa que se ofrezca. Vale destacar que antes de iniciar el programa, se acordará con el ONARC el Plan que corresponda al programa de EA que se realizará. Todo lo relativo a la preparación de materiales y objetos de ensayo debe evidenciarse a través de los procedimientos y recursos destinados. Igualmente, cuando sea apropiado, se evidenciarán las pruebas de homogeneidad y estabilidad realizadas.

Particular atención se le deberá dar al diseño estadístico, para lo cual el proveedor documentará el modelo estadístico y las técnicas de análisis de datos que se utilizarán, y después asegurará que las mismas fueron ejecutadas conforme a lo declarado.

Elección del método o procedimiento: Normalmente, los participantes podrán utilizar el método de ensayo o el procedimiento de medición que prefieran, y

que coincidirá con los procedimientos de rutina que emplean los laboratorios. Es posible que el proveedor del programa le pida a los participantes que utilicen un método específico.

Conducción de un programa de EA: Existirán instrucciones a los participantes que especificarán factores que puedan influir en los ensayos, por ejemplo: naturaleza de los materiales u objetos de ensayo, calendario de ensayos, manera de registrar y de notificar los resultados, condiciones de manipulación y conservación de los materiales, formas para controlar los procesos de embalaje y de distribución, asegurando así los registros requeridos.

Análisis de datos e interpretación de los resultados del programa: Los equipos de procesamiento de datos serán adecuados para todos los requisitos de entrada de datos y análisis estadísticos, y serán capaces de proporcionar resultados puntuales y válidos. Los resultados enunciados por los participantes se registrarán de manera inmediata y serán analizados conforme a los procedimientos estadísticos documentados.

La influencia de los resultados extremos en las estadísticas resumidas se reducirá mediante el uso de las pruebas apropiadas para detectar valores estadísticos atípicos, o mediante el empleo de estadísticos robustos.

El proveedor del programa de EA será responsable de asegurar, cuando se requiera, que el método de evaluación del desempeño sea el apropiado para el mantenimiento de la credibilidad del programa.

Por otro lado, lo relacionado con el contenido de los Informes del programa, estará sujeto a la especificidad requerida, y en general, se pondrán a disposición de los participantes en los plazos convenidos según el calendario aprobado.

Comunicación a los participantes: El proveedor, previo acuerdo con el ONARC, brindará información detallada a los participantes potenciales sobre el ámbito del programa, políticas y sobre qué laboratorios tengan la posibilidad de participar. Es importante señalar que la retroalimentación participantes-proveedor debe ser sistemática.

Confidencialidad: La identidad de los participantes en un programa de EA será confidencial, así mismo la información brindada por éstos al proveedor.

Colusión y falsificación de resultados: Los programas de EA deben ser diseñados de manera tal que las oportunidades de colusión y falsificación de resultados sean mínimas. En caso de existir alguna conducta no aceptable el ONARC tomará las medidas pertinentes.

Hasta aquí le hemos presentado, en apretada síntesis, los aspectos que se consideran por parte del ONARC durante la evaluación de los proveedores de Ensayos de Aptitud.

Acciones ejecutadas por el Grupo de EA: Desde los años 90, con el inicio de las actividades de acreditación en Cuba, y según lo establecido en la NC-ISO/IEC Guía 25, ya se realizaban análisis durante los procesos de evaluación de los laboratorios, de sus participaciones en EA extranjeros o internacionales. En el año 1998, y partiendo de la creación del ONARC, se reconsideró la participación en EA como un criterio para la acreditación. La cronología de este trabajo se muestra a continuación:

- Creación del ONARC; Reconsideración de EA como criterio para la acreditación.
- Labor de Promoción del ONARC-laboratorios. (1998)
- Intercambio ONARC con órganos de acreditación extranjeros sobre criterios para organizar y desarrollar EA, y comienzo de investigación conjunta ININ-ONARC sobre el tema. (1999)
- Definición de la Política sobre EA, Encuesta Nacional para identificar participación en EA. Acciones como resultado de pre-evaluación de iguales ILAC/ONUDI/ISO y Gestiones del ONARC con proveedores extranjeros de EA. (2001)
- Curso Control Estadístico de la Calidad Intralaboratorios, por

docentes del ININ, Metodología Nacional para organización y ejecución de comparaciones interlaboratorios, elaborada por el ININ y Participación de laboratorios nacionales en ejercicios internacionales. (2002)

- Asimilación de la Metodología Nacional por el Sistema Nacional de Acreditación,
- Elaboración de procedimiento para el manejo de EA, Identificación de proveedores/coordinadores de EA en la economía, Actualización de la política de EA y Diseño/Impartición del Curso sobre EA por investigadores del ININ. (2003)

Teniendo en cuenta la complejidad del trabajo relacionado con el cumplimiento por parte del ONARC y los laboratorios acreditados, y en proceso de acreditación, de lo establecido en la Política del ONARC sobre EA, se decidió por parte de la Secretaría Ejecutiva de dicho Órgano, constituir un Grupo de Expertos que se encargue de la ejecución y control de lo establecido en los procedimientos que conforman el Sistema Nacional de Acreditación. Este Grupo de Expertos está integrado por especialistas de la Secretaría Técnica e investigadores del ININ, y se encuentra subordinado a la Secretaría Ejecutiva.

Desde el año 2003 se trabajó en la identificación de los posibles proveedores y/o coordinadores nacionales de EA, y como resultado de esto, se han mantenido intercambios y reuniones sistemáticas con los cinco proveedores seleccionados de la economía, los cuales participan en la evaluación y ensayos de productos tales como: petróleo, rones, azúcar, alimentos; y que además, realizan las calibraciones en las principales magnitudes de interés estatal.

En paralelo a estas actividades, se mantiene un control y seguimiento de los ejercicios internacionales y/o extranjeros en que laboratorios cubanos hayan participado, tomándose las medidas correspondientes en los casos que se obtengan resultados no satisfactorios. Igualmente durante el año 2004 se ha desarrollado una ardua labor que ha permitido actualizar documentos directivos para el ONARC, como es el caso de la Política sobre EA, y reconocer a proveedores nacionales, entre otros. Todo esto basado en las normativas que se les exige cumplir a los Órganos de Acreditación.

III. Conclusiones

1. La necesidad de elevar la confiabilidad de los resultados de nuestros laboratorios acreditados, así como la innegable reinserción de nuestro país en el mercado internacional, demandan el cumplimiento de los requisitos internacionalmente establecidos al respecto y el reconocimiento tanto nacional e internacional de los resultados de dichos laboratorios. Se deriva la necesidad de establecer una política de aplicación de los EA acorde a las exigencias actuales. En correspondencia, se exige que los laboratorios participen en EA operados por Proveedores Reconocidos por el ONARC, así como por entidades regionales e internacionales, que ejecuten estos ejercicios.
2. Los resultados proyectados durante el proceso investigativo han sido aplicados por el Órgano de Acreditación de la República de Cuba, el cual hoy dispone de una nueva Política sobre EA, y de una base actualizada de documentos que permiten conducir y controlar las tareas de los EA, reconocer a proveedores nacionales, entre otros.
3. Se han logrado relaciones mutuamente provechosas entre el ONARC y los Proveedores Nacionales de EA, evidenciado a través de los encuentros sistemáticos que desde el año 2003 se realizan. Esto les ha permitido recibir capacitación específica, manejar los documentos más actualizados emitidos por el Órgano y por entidades internacionales, e interpretar adecuadamente los resultados obtenidos durante su participación u organización de un programa de EA.

IV. Bibliografía

- [1] Política del ONARC sobre EA. Año 2004.
- [2] Sosa R, Delgado G., et al. Metodología de trabajo para la organización y desarrollo de comparaciones interlaboratorios. ININ. 2002.
- [3] Sistema Nacional de Acreditación. Procedimiento para la conducción y control de los programas de ensayos de aptitud. PGA 23. Rev. 02. 2004.
- [4] Sistema Nacional de Acreditación. Procedimiento para ejecutar el proceso de Reconocimiento de los Proveedores de EA. PGA 24. Rev. 01. 2004
- [5] NC-ISO/IEC Guía 43-1:2000. Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios Parte 1: Desarrollo y funcionamiento de programas de EA.
- [6] NC-ISO/IEC 17025:2000. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [7] ILAC G 13:00 Guidelines for the requirements for the competence of providers of proficiency testing schemes.
- [8] ILAC G 22:04 Use of proficiency testing as a tool for accreditation in testing.

THE EFFECT OF PROFICIENCY TESTING PARTICIPATION ON LABORATORY PERFORMANCE

Ken Middlebrook and Andrew Morris

Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL)
Suite 300, 265 Carling Avenue, Ottawa, Ontario K1S 2E1
<http://www.caeal.ca>

Abstract. Data accumulated through the proficiency testing (PT) program operated by the Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL) was evaluated to determine if proficiency testing participation results in improved laboratory performance. The data shows that, on average, PT performance scores increase over the first few rounds followed by a plateau. This corresponds to a decreased variation in scores. It is suggested that the combination of proficiency testing and conformance to ISO/IEC 17025 through accreditation is the best strategy to ensure consistently high quality analytical results.

Keywords. Proficiency testing program, laboratory performance, ISO/IEC 17025

EFFECTO DE LA PARTICIPACIÓN EN PRUEBAS DE APTITUD EN EL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

Resumen: Se evaluaron los datos acumulados del programa de la prueba de aptitud (PA) operado por la Asociación Canadiense para los Laboratorios Analíticos medioambientales (CAEAL) de modo de determinar si la participación en este programa da lugar a una mejora en el funcionamiento de los laboratorios. Los datos demuestran que, en promedio, los resultados del puntaje en la participación en las PA se incrementan en las primeras rondas para luego llegar a un valor constante. Lo que se corresponde a una disminución en la variación de los puntajes. Se sugiere que la combinación de la prueba de aptitud y de la conformidad a ISO/IEC 17025 con la acreditación resulta ser la mejor estrategia para asegurar una constante y alta calidad de los resultados analíticos.

Palabras claves. Programas de pruebas de aptitud, desempeño de los laboratorios, ISO/IEC 17025

I. Introduction

ISO/IEC Guide 43 (1997) [1], ILAC-G13:2000 [2] and CAN-P-1593 (2001) [3] detail the requirements for the development and operation of proficiency testing (PT) schemes and the use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. The premise behind these standards is that participation in a properly designed and coordinated PT program is an essential part of the quality assurance of an analytical laboratory.

The Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL) operates a PT program for environmental laboratories. This program supports both accredited laboratories (through a partnership with the Standards Council of Canada) and non-accredited laboratories. Participating laboratories include commercial, industrial, government, and public health labs (~350 participating laboratories). Samples are generally shipped to laboratories twice per year and the labs report on up to 200 parameters. Laboratories are evaluated on each parameter based on consensus statistics (*Standard Operating Procedure for the CAEAL Proficiency Testing Program: www.caeal.ca*).

An earlier study [4] indicated that accredited laboratories perform better than non-accredited. This conclusion is not unexpected given that accreditation is dependent on conformance to a quality management standard (ISO/IEC 17025 [5], CAN-P-4D [6]). Although this study also suggested that performance for both accredited and non-accredited laboratories improve over time, too little data was available, over too short a duration, to draw firm conclusions. Although it is logical to assume that active participation in a PT program will improve the quality (i.e., accuracy and precision) of analytical results, the few studies designed to measure this have typically been restricted to clinical testing [7,8].

The current study uses ten years' worth of data from the CAEAL PT program to examine the effect that participation in a PT program has on laboratory performance.

II. Methods

CAEAL's proficiency testing samples consist of four samples (with different concentrations) shipped to each laboratory twice per year. Reported results are checked for normality, outliers (Grubbs test), and the adjusted mean and standard deviation estimated. Each result is assigned a z score based on the following;

$$z = \frac{|x - X|}{s} \quad \text{Ec/1/}$$

Where: x are a reported result; X is a adjusted mean and s is a adjusted standard deviation .

Z Score	Points Assigned
<1.01	5
1.01 – 2.0	4
2.01 – 3.00	2
>3.00	0

Table 1. Points are then assigned for each results of the Z score.

Points are then assigned for each result using the following criteria;

The PT score for the parameter is then calculated from the four samples as;

$$PT_{score} = \left(\frac{\text{Total Points}}{4} \right) \times 20 \quad E_c/2$$

All data used in this study were obtained from CAEAL's PT database. The asbestos and the toxicity test groups were excluded due to the different scoring procedures used for these test groups. The following criteria were used to select data for use; The first participation for a laboratory parameter combination had to start after October 1994. This ensured that the first participation event was being captured.

The laboratory parameter participation had to be continuous for at least ten consecutive PT rounds following the first event (five years). This restricted the data set to 84 parameters including inorganics and organics in water, inorganics and organics in soil, inorganics on filters, and microbiological. In total, 29,480 individual parameter scores were used (2,948 laboratory parameter combinations).

The purpose of this study is to determine if PT participation improves laboratory performance. Thus, regardless of when a laboratory started participation in a parameter, the first score was assigned to study number one. Therefore, study one for any record could be between January 1995 and January 1999.

III. Results

Most test groups displayed an obvious improvement over time (e.g., figure 1). Others, however, displayed little change in performance (figure 2).

When all parameters are combined, including the test groups consisting of 1 to 5 parameters, there is an obvious trend towards improved performance over the first few PT rounds. This is coincident with a decreased variation in scores (figure 3).

IV. Discussion

This study demonstrates that, on average, the performance of analytical laboratories, as measured by the CAEAL PT scoring scheme, will improve over the first few participation events (five to six), followed by a plateau. Although this is clearly demonstrated in the combined data, the trend is not as clear on a parameter level basis. Most individual parameters display an improved performance; however, some parameters demonstrate no observable change. The variable response for individual tests is probably related to how well established a procedure is, how rugged the methodology is and whether or not a specific method is widely used (or regulated). There is insufficient information in the CAEAL database to evaluate these possibilities further.

A measured improvement in performance over the first few PT rounds is not unexpected. Due to the cost of PT, the decision to participate in proficiency testing is usually made as part of an overall quality assurance effort, often aimed at the accredita-

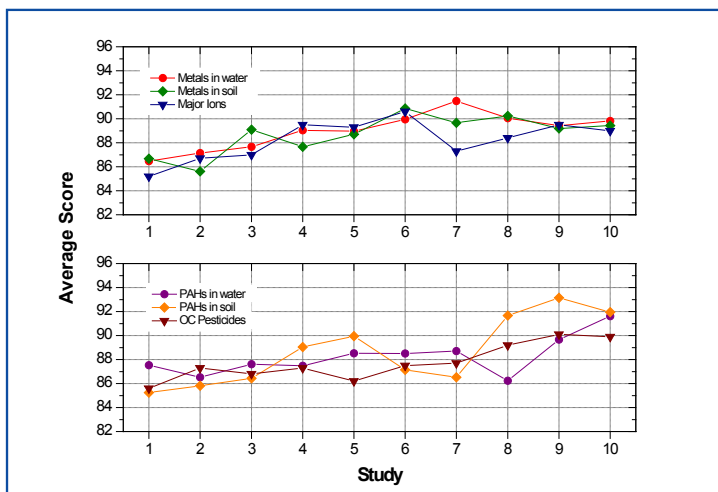


Figure 1. PT test groups where an observable improvement in performance was evident.

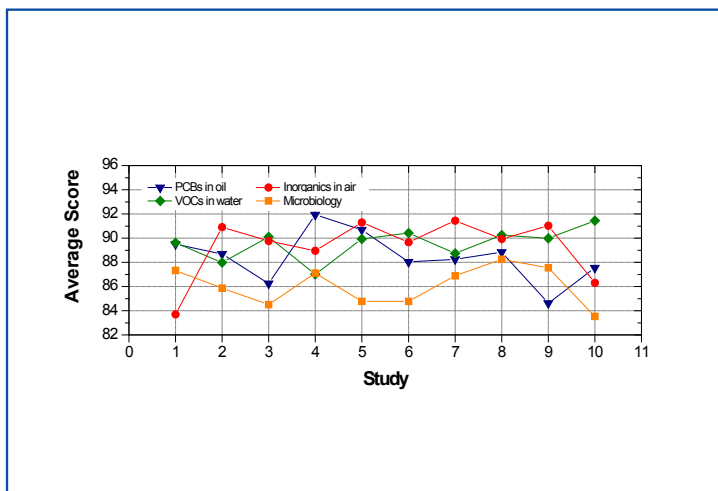


Figure 2. PT test groups where there was no observable change in performance.

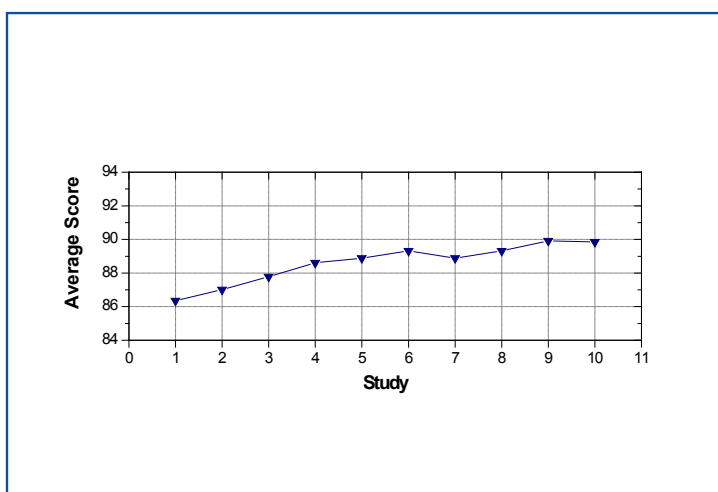


Figure 3. Comparison of average PT score for all parameters combined.

tion of the test. Morris and Macey (2004) demonstrated that accredited laboratories perform better in the CAEAL PT program than non-accredited laboratories. Although their evaluation was limited to two studies and five parameters, the data suggested that there was an improvement in average laboratory performance from one study to the next (1997 and 2001), regardless of the labs' accreditation status. The current study substantiates this observation.

This study clearly demonstrates that, on average, there is an improvement in analytical quality over the first few rounds of PT participation. It could be argued that, since PT participation is usually part of an overall quality assurance program, the observed improvement is the result of a combination of efforts, not proficiency testing alone. Although this is certainly true at some level, most other QA related factors would affect all tests in a laboratory concurrently, whereas the design of the current study is such that time zero spans a duration of five years (1995 – 1999). This suggests that the observed trend can be largely attributed to PT participation.

Similar observations have been made for PT participation in the clinical laboratory industry. Taylor and Fulford (1981), using PT performance as a measure, observed that many clinical tests demonstrated an improvement in performance over time and some showed little change. Hassemer [7] examined clinical PT performance from 1993 to 1996 (11 PT rounds). He observed that the percentage of labs with acceptable scores dropped in 1994, due to the influx of a large number of newly participating laboratories (PT participation became mandatory in 1994), followed by a gradual improvement during the next few rounds. These studies further support the conclusion that PT participation has a direct positive impact on laboratory performance.

Laboratory accreditation and proficiency testing are a powerful combination, providing the tools necessary to effectively manage a laboratory. Conformance to ISO/IEC 17025 (through accreditation) ensures that a laboratory has effective management tools in place. Proficiency testing allows a laboratory to monitor performance, providing a feedback mechanism for identifying areas of concern for investigation and corrective actions.

V. References

- [1] ISO/IEC Guide 43-1:1997 "Proficiency testing by interlaboratory comparisons- Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes" and ISO/IEC Guide 43-2:1997 "Proficiency testing by interlaboratory comparisons- Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies".
- [2] ILAC-G13:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
- [3] CAN-P-1593. January 2001. "2001 – Standards Council of Canada. "Conditions for the Recognition of Proficiency Testing Schemes"
- [4] Morris, A. and D. Macey. 2004. Laboratory accreditation: Proof of performance for environmental laboratories-2001 study. *Accred. Qual. Assur.* 9:52-54.
- [5] ISO/IEC 17025:2005. "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories"
- [6] CAN-P-4D - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [7] Hassemer, D. 1996. Does proficiency testing help labs improve? In a word, Yes. Wisconsin State Laboratory of Hygiene, newsletter # 10.
- [8] Taylor, R. N. and K. M. Fulford. 1981. Assessment of laboratory improvement by the centre for disease control diagnostic immunology proficiency testing program. *J. Clin. Microbiol.* 13:356-368.

EL PAPEL DE LA NORMALIZACIÓN EN LA TOMA INFORMADA DE DECISIONES AMBIENTALES EN CHILE

Rodrigo Seguel^(a), Jaime Durán^(a) y Manuel A. Leiva-Guzmán^(a,b)

(a) Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA)
Avenida Larraín 9975, La Reina, Santiago, Chile
<http://www.materialesdereferencia.cl>
<http://www.cenma.cl>

(b) Centro de Química Ambiental
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
Casilla 653, Santiago, Chile
<http://www.ciencias.uchile.cl>

Resumen. En el ámbito medio ambiental diariamente se toman decisiones que tienen, o pueden tener, fuertes implicancias económicas y sociales. Estas decisiones, generalmente, tienen su fundamento en información analítica proveniente de análisis biológicos, físicos y/o químicos. Esto ha generado una creciente demanda por información ambiental confiable y de calidad, materializada en un mayor esfuerzo e interés por parte de los laboratorios dedicados al análisis medio ambiental por proveer información analíticamente válida y confiable, que permita a los organismos de toda índole tomar decisiones correctas a partir de información objetiva y aceptable tanto científica, técnica como legal. El presente artículo analiza estas variables y las confronta con las enormes necesidades de infraestructura y requerimientos normativos chilenos.

Palabras claves. Metrología, comercio internacional, laboratorio de referencia, proveedores de pruebas de aptitud

THE ROL OF STANDARDIZATION FOR INFORMED DECISION-MAKING . THE CHILEAN EXPERIENCE

Abstract. In the environmental field, decisions that might have strong economic and social consequences are made on a daily basis. These decisions generally have their support on analytical information. This has generated an increasing demand for quality and reliable environmental information, meaning that, nowadays, there exists a greater interest from laboratories dedicated to environmental analysis to provide valid and analytically reliable information that allows decision makers to make correct decisions from objective and acceptable scientific, technical and legal information. The present article analyzes these variables and confronts them against the necessities of infrastructure and chilean standard requirements.

Keywords. Metrology, international trade, national reference laboratory, proficiency testing provider

I. Introducción

Chile y su inserción en el comercio internacional

La implementación de una política de libre comercio, con la consiguiente ratificación de tratados y acuerdos comerciales y el aumento de la presencia de los productos nacionales en la economía mundial, constituye una oportunidad de mercado real que incluye, de forma implícita y explícita, desafíos científicos y técnicos para el país, representados bajo el concepto de Normalización. En este sentido, es efectivo que existen diferencias normativas y de exigencias en cada uno de los países, de modo que si Chile desea participar plenamente de los beneficios que implican estos acuerdos, necesariamente debe orientar sus esfuerzos por trabajar bajo los lineamientos de estándares o normas internacionales de modo de minimizar la aplicación de medidas de tipo no arancelarias.

Más allá del rol que debe jugar la ciencia aplicada en el intercambio comercial es necesario contar con organismos científico técnicos que otorguen un soporte para la estandarización de las mediciones, de la calidad de las mismas y que puedan actuar como una tercera parte en temas específicos, haciendo un aporte racional a la economía por la vía de la entrega de información confiable y validada para la correcta toma de decisiones. Del mismo modo, es importante destacar las ventajas que prestaría en el intercambio de productos, servicios y para la protección del medio ambiente el poder garantizar la comparabilidad y calidad de las mediciones efectuadas en el país.

Acreditación ISO/IEC 17025. Un denominador común

La acreditación corresponde al reconocimiento formal otorgado por una organización independiente, sobre la base de evidencia científica, que un laboratorio es competente para realizar un ensayo o conjunto de ensayos determinados. En este sentido, los acuerdos internacionales de comercio y de aspectos científico-técnicos reconocen que la competencia y experiencia de los laboratorios de ensayo y calibración esta sustentada en la norma internacional ISO/IEC 17025 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración". De esta forma un laboratorio con competencias en análisis ambientales debe estar objetivamente acreditado por este denominador común o por su homóloga nacional NCh-ISO 17025. Of 2005.

La acreditación otorgada por un ente independiente, y legalmente autorizado, es el soporte científico, tecnológico y legal fundamental para que un laboratorio dedicado al análisis ambiental demuestre que se encuentra facultado para realizar los ensayos dentro del alcance que la acreditación estipula y por un período definido. Ello implica dejar establecido que la acreditación no es un beneficio permanente, ya que un laboratorio puede perder la acreditación en un parámetro determinado o renovar la acreditación en uno o varios parámetros en la medida que demuestre o no el cumplimiento de las actividades definidas mediante seguimientos de verificación realizados por el organismo acreditador, para lo cual se consideran tanto aspectos cualitativos como cuantitativos.

Fiscalización. Una decisión informada

De forma complementaria a los lineamientos internacionales, el rol fiscalizador del Estado en temas ambientales dado el esquema actual del Sistema de Gestión Ambiental, se ejerce por la vía de actividades sectoriales, y por lo tanto es de responsabilidad de las autoridades sectoriales, lo cual supone un desarrollo equilibrado tanto de la explotación de commodities, como de organismos científico y/o tecnológicos que den sostenibilidad y al mismo tiempo proporcionen la credibilidad y confianza que minimicen los errores que puedan ocasionar pérdidas económicas a las partes interesadas, o que puedan resultar en daños ambientales.

Un ejemplo del requerimiento de información por parte de organismos de fiscalización, puede establecerse con la entrada en vigencia del decreto DS N°148/Of 2004 sobre manejo de residuos peligrosos. El reglamento establece lineamientos para determinar la peligrosidad de un residuo de acuerdo a ciertas características tales como toxicidad, inflamabilidad, reactividad o corrosividad. No es difícil suponer las implicancias que podría tener para el generador de residuos la confirmación de peligrosidad de un residuo dado, ya que según esto, se debiera presentar planes de manejo de residuos peligrosos ante la Autoridad Sanitaria, con los consiguientes costos asociados. Por esta razón se ha puesto especial énfasis en que los laboratorios que efectúen estos análisis estén debidamente acreditados para la realización de estos ensayos a través del empleo de metodologías específicas establecidas por el mismo decreto (USEPA Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods) de modo de asegurar la validez de los resultados.

Análogamente, al ejemplo anterior, normativas para descargas de residuos industriales líquidos (RILes) como: el DS SEGPRES 90/2000 (Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales); DS SEGPRES 46/2002 (Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas) y DS MOP 609/98 (Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado), establecen que los análisis deben efectuarse de acuerdo a los métodos establecidos en las normas chilenas (NCh) NCh 2313 de Aguas Residuales.

Es aquí donde se debe precisar que la acreditación de un laboratorio tiene un alcance definido y, por lo tanto, cobra especial importancia tener dentro del alcance de acreditación el ensayo para la determinación del parámetro físico químico en la matriz de interés. En términos prácticos, es diferente tener acreditado un metal como el plomo en matriz de agua potable que en una matriz de agua de mar, debido a que además de las diferencias metodológicas normadas, se presenta el llamado efecto matriz o alteración que ejercen las altas concentraciones de sales presentes en el agua de mar en la señal analítica. En consecuencia, la matriz en que se encuentra el parámetro incide en el límite de detección o mínimo valor que puede ser detectado. Las diferencias pueden ser aún más extremas si la matriz es un residuo industrial sólido (RIS) o un suelo. Por tanto la consideración de aspectos técnicos por parte de los usuarios de estos resultados, les permitirá escoger de manera racional a los laboratorios de acuerdo a sus requisitos de información y así tener la certeza que sus decisiones estarán sustentadas por evidencias objetivas y de acuerdo a sus requerimientos.

Requisitos de la norma ISO 17025

Una vez reconocida la importancia de la acreditación, es necesario emprender acciones para asegurar y mejorar la exactitud de un resultado. Bajo este marco y considerando la importancia de garantizar la calidad de la información analítica, la norma ISO 17025 provee una variada gama de instrumentos, herramientas y actividades que pueden emprender los laboratorios para asegurar la calidad de la información, tales como el uso de Materiales de Referencia Certificados (MRC) o Materiales de Referencia (MR), la participación en programas de pruebas de aptitud (Proficiency testing, PT) o rondas de intercomparación, el uso de metodologías validadas, controles internos de calidad (cartas control), etc.

Materiales de Referencia

Un MRC es un material en que el valor de una propiedad ha sido certificada por el productor en términos de su trazabilidad e incertidumbre expresada como intervalo de confianza, en tanto, un Material de Referencia (MR) es aquel material en que el valor de una propiedad es suficientemente homogénea y bien caracterizada para permitir su uso en la calibración de un instrumento, en el estudio de una metodología o en la asignación de valores a materiales [2].

No obstante las ventajas de los MRC y/o MR, su disponibilidad en el país es aún muy reducida debido a la alta especificidad requerida para la diversidad y complejidad de matrices ambientales, el gran número de analitos y el amplio rango de concentración que puede ser cubierto. Consecuencia natural de ello, es el precio de dichos materiales que, por ejemplo para un MRC de metales en suelos empleado para el test de caracterización de toxicidad por lixiviación (TCLP) tiene un costo aproximado de 500 dólares con un tiempo de importación de 30 días.

En suma, para un laboratorio puede resultar significativo el uso rutinario de MRC, más aún si el laboratorio comprende ensayos en matrices diversas que requieren MRC específicos, los cuales normalmente, son de vida útil limitada y a la vez son comercializados en dosificaciones pequeñas. De ahí, que para el trabajo de rutina de un laboratorio de ensayo con competencias ambientales, se requiere de un compromiso armónico entre la rigurosidad del control y el costo de él para la confiabilidad de la información entregada.

Comparaciones Interlaboratorios y Pruebas de Aptitud

Una evidencia de la calidad de un laboratorio, se manifiesta en que una medición sea comparable con valores de referencia aceptados. Para ello se han establecido actividades de verificación de resultados llamadas comparaciones interlaboratorios o pruebas de aptitud.

Se entiende por comparación interlaboratorio (CIL) a la organización, ejecución y evaluación de ensayos por dos o más laboratorios de acuerdo a condiciones predeterminadas, en tanto se entenderá por pruebas de aptitud (PA) a la determinación del desempeño de un laboratorio a través de la comparación interlaboratorio [5,6].

La participación en estas actividades complementan los procedimientos internos de la calidad de los laboratorios al proporcionar una medida externa adicional de su capacidad de ensayo.

II. CENMA y su política de calidad

A nivel nacional, es una realidad que el uso de MRCs y la participación en PA o CIL no se encuentran al alcance de todos los laboratorios, ya sea por la escasa oferta o por su alto costo. Estos factores resultan ser muchas veces un fuerte desaliento para la participación en estas actividades o en el uso de este tipo de materiales a pesar de lo beneficioso que resulta en términos de credibilidad y confiabilidad.

Teniendo en cuenta lo anterior, el Laboratorio de Química y Referencia Medioambiental del Centro Nacional del Medioambiente, consecuente a su política de buscar satisfacer con el más alto estándar de calidad, las necesidades actuales y futuras de mediciones y análisis de información ambiental, en sectores públicos y privados, ha desarrollado iniciativas respecto a estos temas como ha sido el desarrollo del proyecto "Laboratorio de referencia para mediciones químicas en CENMA (Grant 03C9XC-05)", que financiado por CORFO mediante el fondo de Desarrollo e Innovación, que con un monto aproximado de medio millón de dólares, busca establecer las capacidades para desarrollar en primer lugar, un laboratorio productor de materiales de referencia de acuerdo a la Guía Internacional ILAC-G12:2000; "Lineamientos para los requisitos de competencia de productores de materiales de referencia"; en segundo lugar, desarrollar las capacidades para proveer pruebas de aptitud de acuerdo a la guía internacional ILAC-G13:2000; "Lineamientos para los requisitos de competencia de proveedores de pruebas de aptitud"; y en tercer lugar se ha preparado un contingente de profesionales capacitados para realizar auditorías bajo la norma ISO 19011 y en evaluación de comparaciones interlaboratorio y pruebas de aptitud.

A la fecha, CENMA ha desarrollado tres ejercicios interlaboratorios, los que han contado con la participación de laboratorios nacionales dedicados al análisis ovimic y han sido desarrollado con materiales de referencia fabricados por CENMA.

III. Comentarios Finales

Resulta fundamental contar con laboratorios nacionales que posean las capacidades de elaborar y comercializar materiales de referencia, puesto que además de los beneficios directos asociados a la aplicación de ellos en ensayos de alto riesgo o responsabilidad por su impacto sobre la salud o el ambiente, implican una disminución de los costos del MR comparativamente a su contrapartida internacional y también de los tiempos de internación.

Por su parte, las iniciativas tendientes a diseñar y operar un Programa de Pruebas de Aptitud, tienen por objetivo asegurar el desempeño de los laboratorios de ensayos mediante comparaciones interlaboratorios. Esta práctica de aseguramiento de la calidad brinda la confianza necesaria para el uso de la información puesto que permite medir la competencia del personal, la aplicabilidad de las metodologías, asignar valores a MR y en definitiva evaluar la calidad de los datos que se producen en el laboratorio. Esto último, convierte además a las Pruebas de Aptitud en una herramienta útil no sólo para los laboratorios sino también para los organismos de acreditación como complemento a las auditorías y que en definitiva son beneficios que alcanzan a todos los usuarios, tanto directos como lo son las entidades privadas y públicas, que pueden seleccionar al prestador de servicio idóneo y competente para realizar los ensayos normados, como también indirectos como los son la población afecta a las decisiones tomadas.



Figura 1. Materiales de Referencia generados en CENMA a partir del proyecto de CORFO, titulado "Laboratorio de referencia para mediciones químicas en CENMA (Grant 03C9XC-05)".

Este tipo de acciones van mas allá de posibles intereses comerciales que puedan sostener potenciales instituciones que se dedican o dediquen a elaborar materiales de referencia y/o proveer pruebas de aptitud, ya que ello tiene implicancias en el desarrollo económico del país y por ende en el mejoramiento de las fortalezas ambientales y de la credibilidad internacional del país.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento CORFO otorgado mediante el Fondo de Desarrollo e Innovación a través del proyecto "Laboratorio de Referencia para Mediciones Químicas Medio Ambientales en CENMA"; Grant N° 03C9XC-05.

V. Referencias

- [1] ISO/IEC 17025; Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [2] ILAC-G12:2000; Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Material Producers.
- [3] ILAC-G13:2000; Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes".
- [4] ISO Guide 34:2000; General requirements for the competence of reference material producers.
- [5] ISO/IEC Guide 43-1:1997; Proficiency testing by interlaboratory comparisons -- Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
- [6] ISO/IEC Guide 43-2:1997; Proficiency testing by interlaboratory comparisons -- Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
- [7] DS N° 148/2003; Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos.
- [8] DS SEGPRES 90/2000; Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.
- [9] DS SEGPRES 46/2002; Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.
- [10] DS MOP 609/98; Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.



II. APLICACIONES Y DESARROLLO

Applications and development

I.	THE CHILEAN METROLOGY NETWORK – A NATIONAL EXPERIENCE PRESENT STATE OF THE METROLOGY IN CHILE LA RED NACIONAL DE METROLOGÍA, UNA EXPERIENCIA NACIONAL: PRESENTE Y SITUACIÓN DE LA METROLOGÍA EN CHILE	54
II.	DESARROLLO DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS: DETERMINACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN AGUA, UN CASO DE ESTUDIO DEVELOPMENT OF THE REFERENCE MATERIALS FOR MICROBIOLOGICAL ANALYSES: DETERMINATION COLIFORMS BACTERIA IN WATER, A CASE OF STUDY	57
III.	COMPARACIÓN DEL RESULTADO DE UNA MEDIDA CON EL VALOR DE REFERENCIA CERTIFICADO. NOTA TÉCNICA DE ERM® COMPARISON OF A MEASUREMENT RESULTS WITH THE REFERENCE CERTIFICATED VALUE. APPLICATION NOTE OF ERM®	63
IV.	MATERIALES DE REFERENCIA. ESTADÍSTICA APLICADA E INCERTIDUMBRE REFERENCE MATERIALS. STATISTIC AND UNCERTAINTY	66
V.	MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO – ETANOL EN AGUA CERTIFIED REFERENCE MATERIALS - ETHANOL IN WATER	72
VI.	CERTIFICATION OF pH REFERENCE MATERIAL BY PRIMARY PH SYSTEM CERTIFICACION DE UN MATERIAL DE REFERENCIA DE pH MEDIANTE UN SISTEMA PRIMARIO	77
VII.	PRUEBAS DE APTITUD PARA LA EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN SUELO PERFORMANCE TESTING FOR THE EXTRACTION AND CUANTIFICATION IN SOIL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS	81
VIII.	PRUEBA DE APTITUD POR INTERCOMPARACIÓN. RESULTADOS DEL TERCER EJERCICIO INTERLABORATORIO ORGANIZADO POR CENMA PROFICIENCY TESTING BY INTELABORATORY COMPARISONS. RESULTS OF THE THIRD INTERLABORATORY EXERCISE DEVELOPED BY CENMA	86
IX.	RESULTS OF AN INTERNATIONAL INTERLAB STUDY ON SLUDGE SAMPLES FOR PCDD/DFs, PCBs and PBDEs RESULTADOS DE UN ESTUDIO INTERLABORATORIO DE CARÁCTER INTERNACIONAL EN MUESTRAS DE LODOS MUNICIPALES PARA PCDD/DFs y PBDEs	93

THE CHILEAN METROLOGY NETWORK A NATIONAL EXPERIENCE : PRESENT STATE OF THE METROLOGY IN CHILE

Rubén Verdugo and Manuel Lladser

División de Metrología
Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile,
Matías Cousiño 64, piso 6, Santiago - Chile
<http://www.inn.cl>

Abstract: The traditional approach for the establishment of a metrology infrastructure in other countries has been established as central laboratory, call generically National Metrology Institute (NMI) which has an official recognition to enhance the capacities of measurement of the country or economy. Chile has took the decision to have a Network more than an unique NMI, so at the present time, the structure of the Network is included by 7 magnitudes managed by 6 Institutions, CESMEC (mass and temperature), IDIC (force) and ENAER (pressure), DICTUC S.A. (length), CISA (Liquid Flows) and University of Concepcion (electrical Magnitudes).

Keywords. Chilean metrology network, National Metrology Institute

LA RED NACIONAL DE METROLOGÍA, UNA EXPERIENCIA NACIONAL: PRESENTE Y SITUACIÓN DE LA METROLOGÍA EN CHILE.

Resumen. La aproximación tradicional para implementar una infraestructura metrológica en otros países se ha logrado cuando un laboratorio central, denominado genéricamente Instituto Nacional de Normalización (INN/NMI) con un reconocimiento oficial para respaldar las capacidades de medición del país o economía. Chile tomó la decisión de crear una Red y no una institución única o INM, por lo que en este momento, la estructura de la Red incluye siete magnitudes, administradas por seis instituciones: CESMEC Ltda. (Masa y Temperatura); IDIC (Fuerza); ENAER (Presión); DICTUC S.A. (Longitud); CISA (Flujos Líquidos) y la UNIVERSIDAD DE CONCEPCION (Magnitudes Eléctricas).

Palabras claves. Red Chilena de Metrología, Institutos Nacionales de Metrología

I. Introduction

The traditional approach for the establishment of a metrology infrastructure in other countries has been established as central laboratory, call generically National Metrology Institute (NMI) which has an official recognition to enhance the capacities of measurement of the country or economy. Within each country the National Metrology Institutes (NMIs) are designated to develop and maintain national standards for one or several quantities. The institutional arrangements for NMIs are as varied as the countries themselves. Some countries centralize all the national standards to one institution, others decentralize widely. Many NMIs are wholly owned by their governments, others are semi-private agencies and others are wholly private. A number of NMIs are also primary laboratories, which are internationally recognized for providing primary standards. Some NMIs are exclusively reference laboratories, which provide a national standard traceable to a primary standard. Many NMIs concentrate on pure metrology whereas others have a range of activities including commercial interests.[1]

In addition to that, it is not necessary that the national metrology standard are located closely together of the international standards. It is only necessary that standard must be recognized and be used like standard for the calibrations required by the industry of the country.

The difficulty of the centralize scheme is in the highest cost to maintain that infrastructure, considered in several tens of millions of dollars. For that reason and from an effective reduction of the fiscal apparatus in Chile for already several years, it became necessary to look for an alternative that allowed to conjugate the necessities of the metrology with the real sources of financing.

Taking the advantage for the already existing potentialities in some national institutions and their experience about metrology, it was created an integrated system that works in a coordinated form. This system was denominated National Metrology Network (RNM), because it is compound of 7 National Standard Laboratories (LCPN) who grants the traceable to the international units to a second level of 40 Calibration laboratories (LC) and finally destined to scatter the units to the national industry. Fig 1 illustrates in schematic form the configuration of the RNM and its relation with the rest of the productive organizations.

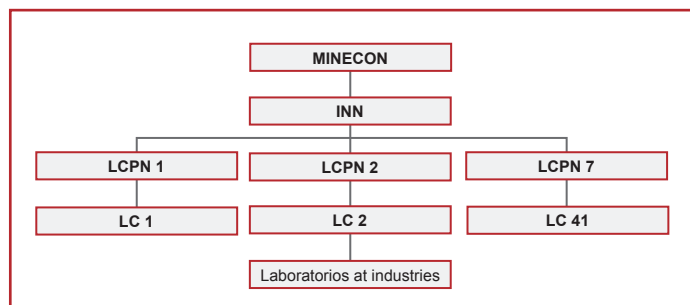


Fig.1. Chilean Metrology Network

II. Development of the National Metrology Network

II.1. Decision base on economic benefit study

The economic importance of measurement structure arises from the fact that all industrial activity depends on accurate measurements of components and production processes at each stage from R&D, through production to marketing. Indeed in a wider sense the use of measurement in society also adds an economic dimension, as does the requirement for measurement and testing after a product's death that is when the environmental impact of disposal has to be taken into account.[2]

There are some concepts related with the evaluation of the cost - benefit ratio that was taking in count to establish the Chilean Metrology Network, those were:

1. Market Selection
2. Appropriation
3. International Trade

The market place concept was fundamental to fix which measurement technologies or which technical measures and measurement techniques were necessary to solve the market place requirements. Often the process of competition leads to one product or service becoming dominant within the market and perhaps even setting the market standard. Based on that, the decision was taken to solve the requirements of some specific industrial measurements like pressure, length, mass, temperature and force.

The second step was how to solve the potential conflict between appropriation and the social benefits of the network structure. Measures and measurement techniques have many of the elements of a public good and wide scope to deliver positive externalities. These are maximised the wider is the diffusion of knowledge. However this leads to a conflict between the social benefits that arise from measurement technology and the private costs of producing the technology in the first place.

To solve that the Chilean metrology network has been established under the concepts of "laboratories contestable", this means that the designated laboratories are not "owner" of "designation", only they manage the magnitude, meaning that if there is another institution which has interest and best measurements capabilities (BMC's) in some specific magnitude, there will be a new designation.[3]

In other way there is some incentive to participate of the network like:

1. recognition
2. access to public funds to maintain their BMC's or to improve that.
3. access to an increase number of metrological services

The third step was the understanding of how the national measurement systems were a potential source of competitive advantage, which could support domestic industries and industrial development and could protect domestic markets by creating idiosyncratic standards, which differentiate domestic goods in terms of quality and familiarity.

The concepts was when international measurement standards are adopted there is an opportunity for specialization in production of measurement instruments. Domestic investment in measurement know-how can help support the domestic measurement instrumentation sector, which in turn can have positive spillovers to other industries.

II.2. Formal designation and corporate image

To improve the Chilean Metrology Network the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) of Germany has been supporting that implementation by funds, know how and training. In that way was established that the mission of the National Network of Metrology of Chile (RNM) is to guarantee and to scatter the traceable of national measurements that are made with the finally to in benefit of the industry and the manufacture, the export and the commerce, the protection of the consumer and the environment, the regulating beings and the society in general. For that reason the RNM must obtain and fortify the international recognition. Also the mission of the RNM create conscience and spread the knowledge and the importance of the metrology in the industry and the com-

Institution	Decree	National Designation
Cesmec	775 de 30 de Diciembre de 1999	Mass
Cesmec	775 de 30 de Diciembre de 1999	Temperature
Enaer	76 de 21 de Abril de 2003	Pressure

Table 1. National Laboratories Decree

merce, science and teaching, the public and the private sector as well as in the society in general.

The RNM is working under a formal regulation, which include the nomination to all laboratories by the Ministry of Economy of Chile, as is shown as example in table 1, and the recognition of a internal regulation (Regla-



Figure 2: Chilean Metrology Network Logo

mento Red Nacional de Metrologia). That regulation include the responsibilities to all constituent part as Ministry of Economy (MINECON), National Institute of Standardization (INN), and the National Laboratories.

The next step was to create a corporate image dealing with a national Logo, as shown in Fig.2, and to create the conscience that the Chilean Metrology Network must be work under the concept of "Virtual National Metrology Institute"



Figure 3: Chilean Metrology Network

Institution	National Designation	Accreditation by INN	Accreditation by DKD	Appendix C – KCDB BIPM
Cesmec	Mass	LC-020	DKD-K-28401	√
Cesmec	Temperature	LC-026	DKD-K-28402	√
Enaer	Pressure	LC-040	DKD-K-39101	-
Idic	Force	LC-028	DKD-K-33001	√
Dictuc	Length	LC-003	-	-
Cisa	Liquid Flow	LC-019	-	-
U. de Concepción	Electric magnitudes	-	-	-

Table 2. Actual Situation of National Laboratories

II.3. Actual and Future Situation

At the present time, the structure of the Network is included by 7 magnitudes managed by 6 Institutions, CESMEC (mass and temperature), IDIC (force) and ENAER (pressure), DICTUC S.A. (length), CISA (Liquid Flows) and University of Concepcion (electrical Magnitudes), Fig 3.

The 4 first laboratories are accredited under NCh ISO 17025 by the national Accreditation System managed by INN and ISO 17025 under the German Accreditation Institution, DKD. CISA has the national accreditation recognition and the other 2 remaining laboratories are in process to get both, national and international recognition.

The next goal will be to get the recognition by appendix C –BIPM to pressure laboratory, to get the international recognition by the Deutscher Kalibrierdienst (DKD) to length, liquid flow and electric magnitudes laboratories.

Currently we have been working to get the national recognition to 5 chemical metrology laboratories, which will have the responsibility to support 3 main relevant areas, environment, food and mining.

III. Conclusion

Some countries have defined a centralized model to establish a traceable NMI, Chile took the network model to establish the Chilean Metrology Network based on our economic and social interest and guided by the German Experience. This model has defender and opponent but more than it the network is still walking to have a complete national and international recognition. Finally has been a national decision therefore is our responsibility to enhance it.

IV. Acknowledgments

Thanks to IMEKO to bring us this space to show a different experience about an NMI.

V. References

- [1] Dr. Geoffrey Williams, "The assessment of the economic role of measurements and testing in modern society", Pembroke College University of Oxford, July 2002
- [2] Philip Taylor, et al., "A strategy for a national metrology institute to create a cost effective distributed metrology infrastructure for chemical measurements", *Accred Qual Assur* (2004) 9:478-484
- [3] Oscar Landerretche Gacitúa, Ph. D., Informe Final, "Estudio de Sustentabilidad de la Red Nacional De Metrología", 8 de agosto de 2002.

DESARROLLO DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS: DETERMINACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN AGUA, UN CASO DE ESTUDIO

Francisco Remonsellez^(a) y Marly López^(b)

(a) Laboratorio de Microbiología Molecular y Biotecnología, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile. <http://www.ciencias.uchile.cl>

(b) Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) Avenida Larrain 9975, La Reina, Santiago, Chile <http://www.materialesdereferencia.cl> <http://www.cenma.cl>

Resumen. La detección de bacterias coliformes es usada como un indicador de la calidad del agua debido a que la protección de la salud exige la ausencia de microorganismos patógenos en estas fuentes. A pesar de tener grandes limitaciones, los métodos más utilizados para la cuantificación de coliformes son la fermentación en tubos múltiples (FTM) y la filtración en membrana (FM). Nuevos métodos enzimáticos y moleculares, que aumentan la especificidad de detección y reducen el tiempo de los análisis, han sido desarrollados para la detección de coliformes, pero deben ser validados por cada laboratorio para ser utilizados. Para asegurar la validez de los datos obtenidos, los materiales de referencia utilizados para el control de calidad de análisis en ensayos microbiológicos tienen que presentar una calidad adicional debido a que el objeto de estudio son organismos vivos. Los parámetros claves para la producción de materiales de referencia en microbiología son el número de bacterias, los medios de cultivos utilizados, la temperatura y el tiempo de almacenaje. Estos parámetros dependen principalmente del método utilizado para mantener su viabilidad y de la especie bacteriana. La liofilización de suspensiones bacterianas es el método más utilizado para la producción de materiales de referencia, debido a que los liofilizados mantienen la viabilidad de las bacterias, son de fácil manipulación y pueden mantenerse almacenados por largos periodos de tiempo. A nivel mundial, según la información consultada solo existe un laboratorio acreditado para la producción del material de referencia para ensayos microbiológicos.

Palabras claves: Material de referencia, coliformes, aseguramiento de la calidad.

DEVELOPMENT OF THE REFERENCE MATERIALS FOR MICROBIOLOGICAL ANALYSES: DETERMINATION COLIFORMS BACTERIA IN WATER, A CASE OF STUDY

Summary. The detection of coliforms bacteria is used like an indicator of the water quality because of the health protection demands the absence of pathogenic microorganisms in these sources. In spite of to have great limitations, more used methods to coliforms quantification are multiple tube fermentation (MTF) and membrane filter (MF) techniques. New enzymatic and molecular methods, that increase the detection specificity and reduce the analyses time, have been developed to coliforms detection, but they must to be validated by each laboratory to be used. In order to assure the validity of collected data, the reference materials used for quality control on microbiological tests have to present an additional quality, because the study objects are alive organisms. The key parameters to the reference materials production in microbiology are the number of bacteria, means cultures used, temperature and time of storage. These parameters depend mainly of the method used to maintain their viability and the bacterial specie. The lyophilization of bacterial suspensions is the more used method for the production of reference materials, because the lyophilized ones maintain the bacterial viability, are of easy manipulation and can stay stored by long periods of time. In the world and according to the consulted information, only exist one accredited laboratory for the production of reference material for microbiological tests.

Keywords. Reference Material, coliforms, quality assurance.

I. Introducción

La protección de la salud pública y ambiental requiere de agua libre de bacterias patógenas, más aún cuando se trata del agua potable. Dentro de los patógenos más comúnmente encontrados en las fuentes de agua se encuentran las bacterias entéricas. La actividad humana es una de las principales fuentes de organismos patógenos, como consecuencia de esto, las fuentes de contaminación fecal debido a actividades humanas son estrictamente controladas [1].

Las bacterias del tipo coliformes han sido utilizadas ampliamente como indicadores de la calidad del agua y tienen una relación histórica con los conceptos de protección en salud pública. Actualmente existen diversos métodos, tanto cualitativos como cuantitativos para determinar su presencia en muestras de agua [1]. Al igual que los ensayos del tipo químico, los ensayos microbiológicos requieren de un estricto control, de modo de asegurar la validez de los resultados. Uno de los mayores problemas descritos al respecto responde al hecho de que el objeto de estudio son organismos vivos [1, 2]. Existe consenso en que la forma de asegurar la calidad de los resultados y demostrar la competencia técnica de un laboratorio se efectúa mediante la obtención de una acreditación bajo la norma ISO-IEC 17025. Sin embargo al operar bajo un sistema de calidad con exigencias técnicas es necesario efectuar una serie de actividades enmarcadas dentro del control de la calidad. En general, para los análisis microbiológicos se utilizan cepas de referencia de colecciones nacionales o internacionales reconocidas, para demostrar que los medios de cultivos y reactivos poseen características aceptables, para validar métodos y para realizar controles de calidad internos durante la ejecución de los ensayos como una forma de asegurar la trazabilidad de las medidas [3]. El uso de materiales de referencia específicos para el análisis de coliformes en aguas en este ámbito es limitado, lo que plantea un desafío para el área microbiológica de modo de dar confianza a los ensayos utilizados para la cuantificación de microorganismos, sobre todo cuando los resultados generados tienen implicancias en la salud de la población. En este trabajo se destacan aspectos relevantes sobre la determinación de bacterias coliformes, como también del uso y disponibilidad de materiales de referencias para este tipo de análisis.

II. Descripción y caracterización de las bacterias coliformes

El grupo de las coliformes incluye una gran diversidad en término de género y especies, pero todas ellas pertenecen a la familia Enterobacteriaceae [1, 4, 5]. Estas bacterias son Gram-negativas, anaerobios facultativos y quimiorganotróficas, con un metabolismo de respiración y fermentación. Muchas especies pertenecientes a esta familia crecen óptimamente a 37°C. D-Glucosa y otros carbohidratos son catabolizados con producción de ácido

y gas (tabla 1). Se pueden encontrar en el suelo, agua, frutas, vegetales, cereales, plantas, y animales desde insectos hasta humanos. Muchas de estas especies pueden causar enfermedades como diarrea, infecciones extraintestinales como la meningitis, e infecciones en tracto urinario, respiratorias y en heridas. De ahí el interés de encontrar métodos efectivos para su detección [4].

Cepas de bacterias entéricas de los géneros *Escherichia* y *Enterobacter* son utilizadas en controles positivos y negativos para las determinaciones cualitativas y cuantitativas de coliformes o como control de productividad y selectividad de los medios de cultivos usados. Las diferencias metabólicas que presentan cada una de las especies son utilizadas para analizar la pureza de cultivos bacterianos, el cual es un paso importante para mantener y asegurar la calidad de las cepas que son empleadas como controles en los ensayos para la determinación de coliformes (Tabla 1).

Las bacterias pertenecientes al género *Escherichia* son bacilos Gram-negativos, y presentan las características mencionadas para la familia Enterobacteriaceae. Pero además, presentan otras características que son particulares para este género como ser oxidasa negativo, catalasa positivo, rojo de metilo positivo, Voges-Proskauer negativo, y usualmente citrato negativo (Tabla 1). Dentro de este género se encuentra *Escherichia coli*, la cual es causante de diarreas y de infecciones en el tracto urinario [4]. Las bacterias pertenecientes al género *Enterobacter* son bacilos Gram-negativos, y también presentan las características mencionadas para la familia Enterobacteriaceae. Pero además son citrato positivo, la mayoría de las cepas son Voges-Proskauer positivo, citrato e indol positivo, y pueden variar en la reacción de rojo de metilo (Tabla 1). Muchas especies, dentro de las que se encuentra *Enterobacter aerogenes*, son patógenos oportunistas que causan infecciones del tracto urinario y ocasionalmente septicemia y meningitis [4].

En la mayoría de los laboratorios las distintas pruebas metabólicas son preparadas en tubos que contienen cada medio a estudiar. No obstante, en la actualidad existen algunos métodos más sofisticados y sensibles para analizar la pureza de las cepas bacterianas. Una posibilidad es el uso de galerías metabólicas, las cuales miden la presencia o ausencia de enzimas involucradas en el catabolismo de diferentes medios [5]. La galería API-20E (bioMérieux) es un sistema estandarizado, compuesto de una tira plástica con 20 posillos que contienen distintos sustratos deshidratados, utilizado para identificar Enterobacterias (fig. 1). Las galerías API son los ensayos más utilizados para la identificación de cepas en laboratorios clínicos [6,7].

III. Detección y cuantificación de coliformes en aguas

Existen varios métodos tradicionales para la detección de coliformes aprobados por diversos organismos técnicos, entre ellos, la técnica de fermentación en tubos múltiples (FTM) y la técnica de filtración en membrana (FM) [1]. A pesar de ser ampliamente utilizados, éstos presentan limitaciones, tales como duración de las incubaciones, in-

Ensayo	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterobacter aerogenes</i>
Oxidasa	-	-
Producción de indol	+	-
Rojo de metilo	+	-
Voges-Proskauer	-	+
Citrato	-	+
Catalasa	+	+
Hidrólisis de urea	-	-
D-Glucosa, producción de ácido	+	+
D-Glucosa, producción de gas	+	+
Lactosa, producción de ácido	+	+
Reducción de nitrato	+	+

Tabla 1. Resumen de las principales características bioquímicas utilizadas para diferenciar bacterias de los géneros *Escherichia* y *Enterobacter* [4].



Figura 1. Resultados entregados por la galería metabólica API-20E (bioMérieux) usada para la identificación de bacterias entéricas. Arriba, resultados para *Edwardsiella hoshinae*. Abajo, resultados para *Enterobacter agglomerans*. (imagen tomada de www.biomerieux.com).

terferencia de organismos antagonicos, ausencia de especificidad para grupos de coliformes y débiles niveles de detección de bajas tasas de crecimiento y de microorganismos estresados. Sumado a esto y dependiendo del ambiente, solo una pequeña porción (0,1-15%) del total de una población bacteriana puede ser cuantificada por métodos basados en el cultivo de los microorganismos [8].

IV. Métodos clásicos

La técnica de cuantificación de coliformes mediante la fermentación de bacterias en tubos múltiples (FTM), ha sido utilizada durante más de 80 años para monitorear la calidad del agua. En Chile, existen normas técnicas para la determinación de coliformes totales mediante el Método de Tubos Múltiples y Filtración por Membrana en aguas, desde 1984 [9]. El método de FTM consiste en la inoculación de una serie de tubos con diluciones apropiadas de una muestra de agua. La producción de gas, formación de ácido o abundante crecimiento después de incubar 48 horas a 35°C constituye una reacción positiva presuntiva y los caldos lactosa y lauril triptosa son usados como medios presuntivos (fig. 2A). Todos los tubos positivos para el ensayo presuntivo deben ser sometidos al ensayo de confirmación (fig. 2B). La formación de gas en un caldo bilis lactosa verde brillante (fig. 2A), dentro de 48 horas a 35°C constituye un confirmación positiva del ensayo para coliformes totales. Ahora, para determinar cuales coliformes totales pueden ser fecales, es utilizado el medio EC, el cual debe presentar producción de gas después de 24 horas de incubación a 44,5°C para que sea considerado como positivo [8]. Los resultados de la fermentación por tubos múltiples son expresados en términos del número más probable (NMP) de microorganismos presentes. Como consecuencia de esto, la técnica ofrece una enumeración semi-cuantitativa de coliformes. Por lo tanto, la precisión de la estimación es baja y depende del número de tubos usados en el análisis [1]. Muchos factores pueden afectar significativamente la detección de coliformes por NMP, especialmente durante la etapa presuntiva. Pueden existir interferencias en las determinaciones debido a la presencia de bacterias no coliformes, así como por una naturaleza inhibitoria del medio en que crecen las bacterias. Por lo tanto, NMP carece de precisión en términos cualitativos y cuantitativos [10]. A pesar de que el tiempo requerido para obtener resultados es alto, el NMP es fácil de implementar y puede ser realizada por un técnico con conocimientos básicos de microbiología. Los costos son bajos, y se requiere de un laboratorio sin un equipamiento sofisticado [11].

El método de filtración por membrana (FM) también es una técnica simple y de bajo costo, es el método más utilizado en la determinación rutinaria de coliformes en agua. Este método consiste en filtrar una muestra de agua en un filtro estéril con tamaño de poro de 0,45 μm que retiene a las bacterias (fig. 3A), posteriormente el filtro es incubado en un medio selectivo y las colonias típicas en el filtro son enumeradas. Muchos medios y condiciones de incubación para FM han sido probados para una recuperación óptima de coliformes. Entre estos, los más ampliamente usados para el análisis de agua son el medio tipo-Endo y el medio Tergitol-TTC. Las bacterias coliformes forman colonias rojas con una cobertura metálica en el medio tipo-Endo conteniendo lactosa (fig. 3B) y colonias amarillo-naranja en medio Tergitol-TTC, en este último caso con una incubación durante 24 horas a 37°C y 44°C para coliformes totales y coliformes fecales, respectivamente. También existen medios especiales para detectar coliformes fecales a 44,5°C (fig. 3C) [1].

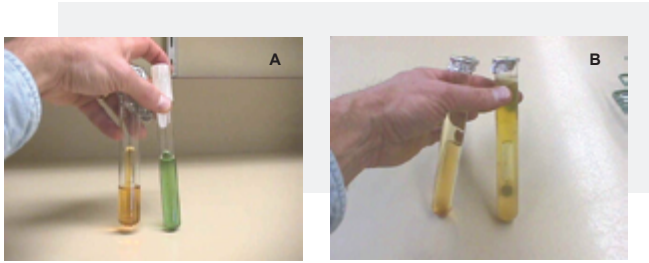


Figura 2. Medios utilizados en la fermentación por tubos múltiples para la determinación de coliformes totales. A, medios lauril triptosa (izquierda) y bilis lactosa verde brillante (derecha) utilizados para los ensayos presuntivo y confirmativos, respectivamente. B, resultado de ensayo presuntivo positivo (derecha) comparado con el medio lauril triptosa control (izquierda). (Imagen tomada de <http://dl.clackamas.cc.or.us/wq111/unit-8-coliformtest.htm>)

La cuantificación de coliformes totales mediante FM no es totalmente específica debido a la posible aparición de colonias con características atípicas; por lo que es recomendada la verificación de coliformes para este tipo de análisis [12]. Por otro lado, podrían existir algunos tratamientos químicos y físicos realizados en agua, que pueden causar un daño subletal a las bacterias, resultando en un daño celular que las haga incapaces de formar colonias en un medio selectivo [1]. La determinación de coliformes mediante FM tiene ventajas significativas sobre FTM, debido a que pueden ser analizados grandes volúmenes de muestra, aumentando la sensibilidad y realismo de los datos. La FM ofrece un análisis cuantitativo comparado a la información semi-cuantitativa otorgada por FTM. Además, pueden ser procesadas un mayor número de muestras en un día con un equipamiento de laboratorio limitado y un técnico con conocimientos básicos en microbiología [1].

Nuevos métodos desarrollados

El estudio de nuevos ensayos ha sido desarrollado con el fin de disminuir el tiempo en la obtención de resultados y aumentar la sensibilidad en la cuantificación de coliformes en muestras de agua [1].

Técnica Inmunológica

Para la aproximación inmunológica, varios anticuerpos contra bacterias coliformes han sido producidos como indicadores de la calidad del agua. El uso de métodos inmunológicos para la detección de microorganismos tienen la cualidad de ser rápidos y simples, y la calidad del ensayo depende de la especificidad del anticuerpo. Hasta la fecha los ensayos inmunológicos no han sido satisfactorios, debido a que altos niveles de microflora distinta a las coliformes pueden interferir en la especificidad del método [1].

Amplificación de ADN

Las técnicas moleculares basadas en el análisis de ácidos nucleicos utilizan como herramienta el reconocimiento de complementariedad de secuencias entre una sonda y un ácido nucleico blanco. Estos métodos entregan información taxonómica a distintos niveles, tales como clases, géneros, especies o subespecies, y permiten la detección de bacterias específicas dentro de horas [1]. Una de las técnicas utilizadas es el PCR, en donde un ADN blanco es amplificado mediante una replicación cíclica, incrementando de esta forma la posibilidad de detectar microorganismos que se encuentran en baja abundancia en las muestras. La especificidad de detección depende del grado de homología y complementariedad entre de las secuencias de ADN [13]. Como ejemplo, las secuencias de los genes que codifican para las proteínas β -galactosidasa y β -D-glucuronidasa, han sido utilizadas para detectar coliformes totales y *E. coli*, respectivamente [13, 14]. A pesar de que la detección de bacterias coliformes por medio de amplificación de ácidos nucleicos utilizando PCR ha dado resultados satisfactorios, esta técnica molecular carece de una completa precisión y aun necesita desarrollarse completamente en los laboratorios [1].

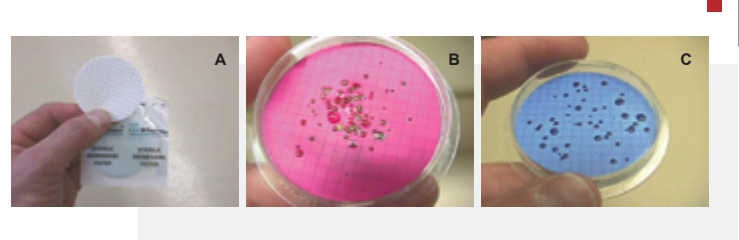


Figura 3. Método FM utilizado para la cuantificación de coliformes totales y fecales. A, filtro de 0,45 μ m sin uso. B, colonias rojas típicas obtenidas al incubar el filtro en el medio tipo-Endo para la determinación de coliformes totales. C, colonias azules típicas obtenidas al incubar el filtro en el medio específico para la determinación de coliformes fecales. (Imagen tomada de <http://dl.clackamas.cc.or.us/wq111/unit-8-coliformtest.htm>)

Hibridización in-situ

La hibridización *in-situ* (ISH) involucra el uso de sondas compuestas por oligonucleótidos para detectar secuencias complementarias específicas dentro de las células de distintos grupos bacterianos [1]. Generalmente, pueden ser utilizadas sondas complementarias a los genes que codifican para los ARN ribosomales 16S de distintas especies de la familia Enterobacteriaceae como control de calidad de muestras de agua [15]. Este tipo de ensayo puede ser una alternativa viable sobre los métodos convencionales de cultivos para la determinación de bacterias coliformes, ya que presenta una alta sensibilidad y entrega datos cuantitativos en un corto período de tiempo (6-8 horas). No obstante, requiere de mayor inversión en los laboratorios, con respecto a la utilización de métodos convencionales [1].

Los métodos moleculares aumentan la especificidad de detección y reducen el tiempo de los análisis. Pero, a pesar de que muchos métodos han sido desarrollados en el último tiempo, solo algunos tienen el potencial para convertirse en un método estandarizado para detección de coliformes en las muestras de agua, debido a las complejidades técnicas y costos que deberían asumir los laboratorios.

V. Producción de materiales de referencia para el área de la microbiología

Un material de referencia es un material o sustancia en que una o más de sus propiedades tienen valores suficientemente homogéneos y claramente establecidos como para poder ser utilizados en la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medida o la asignación de valores a materiales [Guía ISO 30:1992]. El punto de mayor importancia para la producción de materiales de referencia que puedan ser utilizados en microbiología, es la manera en que las muestras son preparadas para su utilización, lo que tiene efectos directos en las condiciones en que se mantienen las muestras con bacterias y en la sobrevivencia de las bacterias al momento de ser utilizadas en los diferentes ensayos. Desde los primeros trabajos desarrollados para mejorar la calidad de los ensayos se trató de buscar los parámetros claves en el desarrollo de materiales de referencia en microbiología, como el número de bacterias a almacenar, medio de cultivo utilizado, la temperatura y el tiempo de almacenaje.

Métodos utilizados en la producción de los materiales de referencia

Para la producción de materiales de referencia en microbiología, es necesaria una metodología que entregue un conteo exacto de microorganismos viables y que las células sean dispensadas en un formato de fácil manejo y puedan ser almacenadas por un largo periodo de tiempo [16].

El método más estudiado y utilizado para la producción de materiales de referencia en microbiología es la liofilización de suspensiones bacterianas. La liofilización es un secado que implica una pérdida de líquido como vapor de agua al someter una muestra a una baja presión parcial de vapor. Desde un punto de vista comercial han sido desarrollados una gran variedad de metodologías para la liofilización de cultivos bacterianos. La mayoría de los estudios tienen relación con la producción de polvos de bacterias ácido lácticas que incluyen varias especies de *Lactobacillus*, los cuales son utilizados en la industria de alimentos [18,19].

La principal técnica utilizada para liofilización de microorganismos es el secado por congelamiento ("freeze-drying"), en la cual se produce un congelamiento de la solución, y posteriormente una reducción de la presión produce que el agua congelada sublima de sólido a gas [19]. El proceso de congelamiento como tal es asociado con la pérdida de viabilidad de los cultivos [18, 19]. Para contrarrestar este fenómeno son utilizados generalmente crioprotectores, como es el caso de la leche descremada, los cuales evitan el daño celular producido en la liofilización [17]. Existen algunas desventajas asociadas con esta metodología como lo son el tiempo de preparación y los altos costos del proceso. Además se suman a estos los altos costos de transporte y almacenaje de los cultivos concentrados congelados.

Un método alternativo de liofilización utilizado ampliamente en la industria es el secado por pulverización ("spray-drying") [18, 19]. El proceso involucra una evaporación de la humedad al mezclar el pulverizado que contiene a las bacterias y el medio de secado que generalmente es aire caliente. En este tipo de liofilización también es común utilizar sustancias que previenen el daño celular durante el proceso de liofilización [19]. No obstante, es importante destacar que este proceso implica exponer a las células a altas temperaturas. Por lo tanto, la temperatura en el proceso de liofilización por pulverización es uno de los parámetros importantes a estudiar y definir para cada tipo de bacteria [18]. Los costos de producción y transporte para esta metodología son menores que los del secado por congelamiento, y además estos liofilizados pueden ser almacenados en una forma estable por períodos prolongados de tiempo [18-20].

Viabilidad bacteriana en los materiales de referencia

Es fundamental que las células liofilizadas, usadas como material de referencia en microbiología, mantengan una viabilidad alta [18]. Una forma de determinar este parámetro es calcular el porcentaje de bacterias que sobreviven, mediante la razón entre el número de bacterias antes de la liofilización por gramo de material seco y el número de bacterias por gramo de material seco que están presentes en el liofilizado [18, 19].

El estado de crecimiento bacteriano en el cual se produce la liofilización, es un parámetro importante que va a afectar la sobrevivencia de las bacterias [18], ya que se ha demostrado que suspensiones bacterianas con un alto número de células son menos afectadas en el proceso de liofilización [19]. Otra manera de contrarrestar el efecto del proceso de liofilización es el uso de crioprotectores como se mencionó anteriormente [18]. Por lo tanto, el número de células en el cultivo bacteriano destinado a liofilizar y la evaluación del uso de crioprotectores es necesaria para mantener un alto porcentaje de viabilidad en las células [17].

Otros parámetros importantes que también afectan la viabilidad de las células son la temperatura y el tiempo de almacenaje de las muestras posterior a la liofilización [18, 19]. Estos parámetros han sido destacados por algunos estudios que demuestran que las tasas de sobrevivencia aumentan a bajas temperaturas de almacenaje, y el tiempo de almacenaje puede afectar con distinta intensidad a cada tipo bacteriano [18]. Algunos autores han descrito que mediante el secado por congelamiento disminuye la viabilidad después del proceso comparado con secado por pulverización. No obstante, este efecto es compensado debido a que la viabilidad celular después del congelamiento es mantenida durante un mayor tiempo de almacenaje con respecto a la pulverización [19].

VI. Materiales de referencia para microbiología de muestras de agua

Desarrollo de materiales de referencia aplicados a muestras de agua

Debido a que la mayoría de los estudios en esta área son realizados con fines comerciales por grandes laboratorios de microbiología a nivel mundial, pocos trabajos relacionados con la producción de materiales de referencia aplicados a bacterias coliformes se han publicados hasta la fecha. Todos estos laboratorios trabajan en la producción de precisos materiales de referencia para el área de la microbiología, los cuales deben proveer de un número consistente de bacterias con una desviación estándar que no tenga una alta variación [16]. Existen algunos materiales de referencia comercialmente disponibles para microbiología pero no tienen un alto nivel de precisión. Uno de ellos es el Quanti-cult (Oxoid, West Heidelberg, Australia), que son células liofilizadas por congelamiento almacenadas en viales como un pellet semicuantitativo. Tienen un alto grado de variación en el conteo de bacterias (100-1,000 unidades formadoras de colonias) y frecuentemente requiere de pasos de dilución de la suspensión bacteriana. A pesar de esto es un producto amigable para manipular y puede ser almacenado por un largo tiempo a -80°C [16].

El grupo de Morgan y col. (BTF Pty. Ltd.), desarrolló algunas metodologías para producir materiales de referencia con un número preciso de biopartículas. Estas metodologías incorporan la citometría de flujo para disponer de cantidades específicas de bacterias viables que son secadas por congelamiento en presencia de crioprotectores, y las bacterias liofilizadas forman una esfera sólida estable conteniendo la cantidad específica de biopartículas. Ellos desarrollaron estándares precisos de alta calidad con un promedio de 30 células de varias especies bacterianas. Dentro de estas se encuentra *E. coli* que puede ser cuantificada rápida y fácilmente por conteo en placas. Con este producto los laboratorios pueden seguir sus procesos de análisis y compararlos directamente con resultados obtenidos por otros laboratorios que han utilizado el mismo sistema [16].

Recientemente la empresa BTF Pty. Ltd., desarrolló cultivos bacterianos que pueden ser utilizados como estándares de referencia, denominados BioBall™, para evaluar las técnicas utilizadas para cuantificar *E. coli* y otras bacterias coliformes encontradas en muestras de agua [21]. El BioBall™ es una esfera blanca de aproximadamente 3 milímetros de diámetro que contiene microorganismos viables producidos por una selección de 30 células mediante citometría de flujo, las cuales son depositadas en nitrógeno líquido y son congeladas por congelamiento [16]. Estas suspensiones bacterianas liofilizadas fueron evaluadas con varios métodos usados para la cuantificación de coliformes como FM, conteo en placas estándar, tecnología de sustratos definidos

(Colilert™ y Colisure™), NMP y Petrifilm. Los resultados con mayor exactitud fueron obtenidos con Petrifilm y conteo estándar de placas [21]. Los autores destacan que el tipo de coliforme empleada y el método utilizado para su cuantificación van a tener un importante efecto en los porcentajes de recuperación bacteriana en las muestras de agua y finalmente dan énfasis en que los métodos utilizados de forma rutinaria en los laboratorios de microbiología para la cuantificación de coliformes, tales como FM y NMP, producen resultados con alta variabilidad [21].

VII. Laboratorio productor de Materiales de Referencia microbiológicos

Hasta la fecha existe solo un laboratorio acreditado bajo la guía ISO 34 en el marco de materiales de referencia para microbiología. El acreditado es la empresa Australiana BTF Ltd., con el producto BioBall™ bacterias. Este es el material de referencia microbiológico más preciso hasta la fecha. Además de su fácil uso, es de gran ayuda para la normalización de los ensayos utilizados en el área biológica (fig. 5). Estas suspensiones bacterianas presentan un certificado de calidad (www.btfbio.com) con un promedio de 28-33 unidades formadoras de colonias y con una desviación estándar < 3 [21]. Finalmente, BioBall™ puede ser utilizado para las siguientes aplicaciones: validación de métodos, control de calidad, evaluación de cumplimientos de requisitos de una acreditación, normalización de protocolos de laboratorio, entre otros. Hasta el momento BTF tiene disponible como material de referencia especies de los géneros *Salmonella*, *Bacillus*, *Listeria*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Enterococcus* y *Staphylococcus*.

VIII. Conclusiones

Es indudable la importancia que tiene la adecuada determinación de microorganismos patógenos tales como las bacterias del tipo coliformes. La confiabilidad y calidad de los resultados en la cuantificación de microorganismos se incrementa con la implementación de un sistema de control de calidad efectivo.

En la actualidad existen algunos métodos más sofisticados y sensibles para analizar la pureza de las cepas bacterianas alternativos a las pruebas bioquímicas tradicionales, los que permitirían disminuir el tiempo

empleado en el laboratorio para la verificación de las cepas de referencia, lo que es un paso importante para la mantención adecuada de cepas que puedan ser usadas como controles en los ensayos para la determinación de coliformes.

Para la determinación de bacterias del tipo coliformes existen diversas metodologías, cada una de las cuales tienen sus ventajas y desventajas, sin embargo, vale la pena preguntarnos si los métodos utilizados actualmente para la detección de bacterias coliformes son confiables y de qué manera podemos aumentar esa confiabilidad en los resultados. Una aproximación es el desarrollo de nuevas y mejores metodologías. En este sentido los métodos moleculares aumentan la especificidad de detección y reducen el tiempo de los análisis. Pero, a pesar de que diversos métodos se han desarrollado en el último tiempo, sólo algunos tienen el potencial para convertirse en un método de referencia para detección de coliformes en las muestras de agua, debido a las complejidades técnicas y costos que deben asumir los laboratorios. Cualquiera sea el caso, cobra especial importancia la validación de la técnica a emplear, por lo que disponer de un material de referencia en esta área puede ser fundamental.

Dentro de este marco el uso de materiales de referencia en el área de microbiología actualmente es limitado por varias razones, entre ellas, su disponibilidad y los requisitos propios que debe cumplir un material de referencia en cuanto a estabilidad y homogeneidad. Esto concuerda con desarrollos recientes en el área. Los factores determinantes para la viabilidad de este tipo de materiales son relativamente conocidos, entre los que se destacan la cantidad de bacterias, medios de cultivo, temperatura y tiempo de almacenaje. Además, estos factores van a depender directamente de la metodología empleada para asegurar la viabilidad de la cepa bacteriana utilizada para la producción del material de referencia.

Dadas las características de los materiales de referencia microbiológicos existentes se requiere de métodos cuantitativos. Dentro del espectro de técnicas utilizadas actualmente en la determinación de bacterias del tipo coliformes en aguas, la técnica de filtración por membrana se sugiere como una buena alternativa.

IX. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Nicolás Guiliani, del Laboratorio de Microbiología Molecular y Biotecnología, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por los aportes realizados al presente trabajo.

X. Referencias

- [1] Rompré, A., Servais, P., Baudart, J., de-Roubin, M-R. and Laurent, P. 2002. Detections and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches. *J Microbiol Methods*. 49: 31-54.
- [2] Wohlsen, T., Bates, J., Vesey, G., Robinson, W.A. and Katouli, M. 2006. Evaluation of the methods for enumerating coliform bacteria from water samples using precise reference standards. *Lett Appl Microbiol*. 42: 350-356.
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Proyecto TCP/RLA/3013 (A) 2005. "Desarrollo de un sistema integral de aseguramiento de calidad para laboratorios de análisis de alimentos en América del Sur".
- [4] Holt, J. G., Krieg, N. R., Sneath, P. H. A., Staley, J. T. and Williams, S. T. (Eds.). 1994. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. 9th ed. Williams & Wilkins, Baltimore, USA.
- [5] Madigan, M.T., Martinko, J. M. and Parker, J. (Eds.). 2000. *Brock Biology of Microorganisms*. 9th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA.
- [6] Szymańska, J. 2006. Bacterial decontamination of duwl biofilms using oxigenal 6. *Ann Agric Environ Med*. 13: 163-167.
- [7] Ling, T. M., Tam, P. C., Liu, Z. K. And Cheng, A. F. B. 2001. Evaluation of VITEK 2 rapid identification and susceptibility testing system against gram-negative clinical isolates. *J Clin Microbiol*. 39: 2964-2966.



Figura 5. Material de referencia BioBall™. El material de referencia es una pequeña esfera liofilizada que viene dentro de un vial, y con un manejo simple puede ser cuantificado con un ensayo específico, en este caso se muestra una cuantificación por plaqueo simple. (imagen tomada de <http://www.btfbio.com/product.php?nav=BioBall>).

- [8] Amman, R. I., Krumholz, L. and Stahl, D. A. 1990. Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology. *J Bacteriol.* 172: 762-770.
- [9] Instituto Nacional de Normalización INN 1984, NCh-1620/1 Of. 84. Agua Potable: Determinación de bacterias Coliformes Totales Método de los Tubos Múltiples (NMP). NCh-1620/2 Of. 84. Agua Potable: Determinación de bacterias Coliformes Totales Método de Filtración por Membrana.
- [10] McFeters, G. A., Cameron, S. C. and LeChevallier, M. W. 1982. Influence of diluents, media, and membrane filters on detection of injured waterborne coliform bacteria. *Appl Environ Microbiol.* 43: 97-103.
- [11] Donnison, A. M., Ross, C. M. and Russell, J. M. 1993. Quality control of bacterial enumeration. *Appl Environ Microbiol.* 59: 922-923.
- [12] Burlingame, G. A., McElhaney, J., Bennett, M. and Pipes, W. O. 1984. Bacterial interference with coliform colony sheen production on membrane filters. *Appl Environ Microbiol.* 47: 56-60.
- [13] Bej, A. K., Steffan, R. J., DiCesare, J., Haff, L. and Atlas, R. M. 1990. Detection of coliform bacteria in water by polymerase chain reaction and genes probes. *Appl Environ Microbiol.* 56: 307-314.
- [14] Tsai, Y. L., Palmer, C. J. and Sangermano L. R. 1993. Detections of *Escherichia coli* in sewage and sludge by polymerase chain reaction. *Appl Environ Microbiol.* 59: 353-357.
- [15] Amann, R. I., Ludwig, W. and Schleifer, K. H. 1995. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiol Rev.* 59: 143-169.
- [16] Morgan, C. A., Bigeni, P., Herman, N., Gauci, M., White, P. A. And Vesey, G. 2004. Production of precise microbiology standards using flow cytometry and freeze drying. *Cytometry Part A.* 62A: 162-168.
- [17] Schijven, J. F., Havelaar, A. H. and Bahar, M. 1994. A simple and widely applicable method for preparing homogeneous and stable quality control samples in water microbiology. *Appl Environ Microbiol.* 60: 4160-4162.
- [18] Gardiner, G. E., O'sullivan, E., Kelly, J., Auty, M. A. E., Fitzgerald, G. F., Collins, J. K., Ross, R. P. and Stanton, C. 2000. Comparative survival rates of human-derived probiotic *Lactobacillus paracasei* and *L. salivarius* strains during heat treatment and spray drying. *Appl Environ Microbiol.* 26: 2605-2612.
- [19] Zamora, L. M., Carretero, C. and Parés, D. 2006. Comparative survival rates of acid lactic bacteria isolated from blood, following spray-drying and freeze-drying. *Food Sci Tech Int.* 12: 77-84.
- [20] Knorr, D. 1998. Technology aspects related to microorganisms in functional foods. *Trends Food Sci. Technol.* 9: 295-306.
- [21] Wohlsen, T., Bates, J., Vesey, G., Robinson, W.A. and Katouli, M. 2006. Evaluation of the methods for enumerating coliform bacteria from water samples using precise reference standards. *Lett Appl Microbiol.* 42: 350-356.

COMPARACIÓN DEL RESULTADO DE UNA MEDIDA CON EL VALOR DE REFERENCIA CERTIFICADO. NOTA TÉCNICA DE ERM® [1]

Thomas Linsinger
Comisión Europea, Centro Común de Investigación Instituto
de Medidas y Materiales de Referencia (IRMM),
Retieseweg 111, 2440 Geel, Bélgica
<http://www.erm-crm.org>

Resumen. La presente nota técnica explica la comparación entre el resultado de una medida efectuada con un material de referencia certificado y el valor certificado. El método compara la diferencia entre los valores certificado y medido con la incertidumbre asociada, es decir, la incertidumbre combinada de los valores certificado y medido. La presente nota indica cómo determinar la incertidumbre típica de los valores certificados, y también la incertidumbre típica de los resultados de mediciones. Esta nota técnica, número 1, ha sido publicada por ERM® y se encuentra disponible en www.erm-crm.org.

Palabras Claves Trazabilidad, metrología, material de referencia.

COMPARISON OF A MEASUREMENT RESULTS WITH THE REFERENCE CERTIFICATED VALUE. APPLICATION NOTE OF ERM® [1]

Abstract. The comparison of a measurement result on a certified reference material with the certified value is explained. The method compares the difference between the certified and measured values with its uncertainty, i.e. the combined uncertainty of certified and measured values. Guidance on how to determine the standard uncertainties of certified values as well as standard uncertainties of measurement results is given. This text has been published as ERM® Application Note 1 and is available at www.erm-crm.org.

Keywords: Traceability, reference materials, metrology

I. Introducción

La validación de procedimientos de medida es una de las aplicaciones más frecuentes de los materiales de referencia certificados. A tal efecto, se efectúan mediciones con materiales de referencia certificados y se comparan los resultados de las mismas con los valores certificados. La comparación suele describirse en términos cualitativos, diciendo, p. ej., que los resultados “conducen”, “conducen bien” o incluso “conducen perfectamente” con los valores certificados. Existe, sin embargo, un método cuantitativo estructurado que permite determinar si existe un error sistemático. Este método tiene en cuenta el valor certificado, el resultado de la medición y sus incertidumbres respectivas. A continuación, ambas incertidumbres se combinan y la incertidumbre expandida resultante se compara con la diferencia. La presente nota explica el procedimiento de estimación de la incertidumbre y la comparación de los resultados con un valor certificado.

II. Principios Básicos

Después de efectuar una medida de un material de referencia certificado (MRC), se puede calcular el valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medición y el valor certificado de la siguiente manera:

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| \quad \text{Ec/1/}$$

Donde: Δ_m es el valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medida y el valor certificado; c_m es el valor medio de la medición y c_{MRC} es el valor certificado.

Cada medida lleva asociada una incertidumbre u_m según se describe en la Guía ISO sobre la expresión de las incertidumbre en las medidas (GUM) [2] y en la Guía Eurachem/CITAC que describe la Cuantificación de la incertidumbre en las mediciones analíticas [3].

Esto significa que el resultado de una medida sólo se conoce dentro de los límites de la incertidumbre. De igual modo, el valor certificado de un MRC sólo se conoce con una incertidumbre dada, u_{MRC} , que se precisa en el certificado. Las incertidumbres se suelen expresar como desviaciones típicas, pero sólo son aditivas las varianzas (los cuadrados de las desviaciones típicas). La incertidumbre de Δ_m es u_Δ , que se calcula a partir de la incertidumbre del valor certificado y la incertidumbre del resultado de la medida con arreglo a la siguiente fórmula:

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{MRC}^2} \quad \text{Ec/2/}$$

Donde u_Δ es la incertidumbre combinada del resultado y del valor certificado, es decir, la incertidumbre de Δ_m es u_m ; es la incertidumbre del resultado de la medida y u_{MRC} es la incertidumbre del valor certificado

La incertidumbre expandida (u_Δ), que corresponde a un intervalo de confianza de aproximadamente un 95 %, se obtiene multiplicando u_Δ por un factor de cobertura (k), normalmente igual a 2.

$$U_\Delta = k \times u_\Delta \quad \text{Ec/3/}$$

Donde u_Δ es la incertidumbre expandida de la diferencia entre el resultado y el valor certificado. Para comprobar la bonanza del método, se compara Δ_m con u_Δ : si $\Delta_m \leq U_\Delta$, no existe diferencia significativa entre el resultado de la medida y el valor certificado.

III. Determinación de cada incertidumbre

▪ Incertidumbre del valor certificado

Las incertidumbres expandidas U_{MRC} de cada valor certificado se indican en el certificado del MRC. Cada certificado ERM® explica además, en una nota, cómo se ha obtenido la incertidumbre (véanse figuras 1 y 2). En la mayoría de los casos, el factor de cobertura se indica explícitamente (como en la figura 1). La incertidumbre típica, u_{MRC} , del valor certificado se obtiene dividiendo la incertidumbre expandida indicada por el factor de cobertura.

▪ Incertidumbre del valor medido

De conformidad con los requisitos ISO/IEC 17025 [4], es preciso conocer la incertidumbre de cada medición. En ausencia de una evaluación completa de la incertidumbre, se cuenta con varias aproximaciones (que se presentan en orden de utilidad decreciente) para estimar la incertidumbre de las medidas:

- 1) Puede utilizarse como estimación aproximada de la u_m la desviación típica de la reproducibilidad del mismo laboratorio (precisión intermedia) determinada, por ejemplo, a partir de gráficas de control de calidad.
- 2) Puede usarse la desviación típica de la reproducibilidad determinada a partir de otras fuentes (por ejemplo los informes de certificación disponibles en www.erm-crm.org o una comparación entre laboratorios), una vez comprobado que las características del laboratorio son equivalentes a las de los participantes en el estudio en cuestión.
- 3) Puede usarse la desviación típica de las medidas a lo largo de un período de tiempo más largo como estimación aproximada. Habitualmente esta estimación subestima la incertidumbre real.

ERM®- EF318		
GAS OIL		
	Mass fraction	
	Certified value ¹ mg/kg	Uncertainty ² mg/kg
Solvent Yellow 124 (SY124) content	7.0	0.4

1) This value was derived from the gravimetric preparation of the material corrected for the purity of the SY124 used. Pure N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl]-4-(phenylazo)aniline, CAS NR: 34432-92-3 was used. The value is traceable to the International Systems of Units (SI).

2) Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor $k=2$, corresponding to a level of confidence of about 95 %, as defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1995. Uncertainty contributions arising from characterisation as well as from homogeneity and stability assessment were taken into consideration.

Figura 1. Certificado con incertidumbre ampliada. La incertidumbre típica del valor certificado (u_{MRC}) se obtiene dividiendo la incertidumbre ampliada, en este caso igual a 0,4, por el factor de cobertura, en este caso igual a 2.

ERM®- CC580		
ESTUARINE SEDIMENT		
Parameter	Mass fraction (based on dry mass)	
	Certified value ¹	Uncertainty ²
Total Hg	132 mg / kg	3 mg / kg
CH ₃ Hg ⁺	75 µg / kg	4 µg / kg

1) Unweighted mean value of the means of 11 to 13 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and / or with a different method of determination. Certified value is based on dry mass. The certified values are traceable to SI.

2) The certified uncertainty is the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in 1). k -factors were chosen according to the t -distribution depending of the number of accepted sets of results and were 2.179 for total Hg and 2.228 for MeHg.

Figura 2. Certificado con intervalo de confianza. La incertidumbre típica del valor certificado (u_{MRC}) se obtiene dividiendo la incertidumbre ampliada (en este caso igual a 4 para el CH₃Hg) por el factor de cobertura (en este caso igual a 2,228).

IV. Ejemplo de comparación del valor medido con el certificado. PCB en la grasa de cerdo

Consideremos la medición experimental de un PCB (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl, PCB 52) en grasa de cerdo. Se compara con el material de referencia ERM®.

El valor certificado del PCB 52 es $12,9 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{kg}$. Del certificado se puede obtener el factor de cobertura ($k = 2$). Por tanto, U_{MRC} es igual a:

$$u_{MRC} = \frac{U_{MRC}}{k} = \frac{0,9}{2} \text{mg} / \text{kg} = 0,45 \text{mg} / \text{kg}$$

De las medidas del laboratorio se obtiene un promedio de $(14,3 \pm 1,8) \mu\text{g}/\text{kg}$ (desviación estándar de 6 medidas distribuidas a lo largo de tres semanas). La desviación estándar se divide por la raíz cuadrada del número de medidas, ya que el promedio de los resultados se compara con el valor certificado. Por tanto, U_m se obtiene de:

$$u_m = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1,8}{\sqrt{6}} \text{mg} / \text{kg} = 0,74 \text{mg} / \text{kg}$$

Por otra parte se puede calcular el valor absoluto de la diferencia entre el valor medio de la medición y el valor certificado, a partir de la $Ec/1$, de la siguiente manera:

$$\Delta_m = |12,9 - 1,3| \text{mg} / \text{kg} = 1,4 \text{mg} / \text{kg}$$

De modo que la incerteza de la medida se estima combinando las incertezas, es así que entonces a partir de la $Ec/2$ se obtiene:

$$u_m = \sqrt{0,74^2 + 0,45^2} \text{mg} / \text{kg} = 0,87 \text{mg} / \text{kg}$$

Finalmente la incertidumbre expandida U_Δ se obtiene de aplicar un factor de cobertura de 2 ($Ec/3$) de modo que se obtiene:

$$U_\Delta = 2 \times 0,87 \text{mg} / \text{kg} = 1,7 \text{mg} / \text{kg}$$

Este valor es superior a la diferencia entre los valores certificado y medido (Δ_m). Por consiguiente, el valor promedio medido no es significativamente distinto del valor certificado y es estadísticamente adecuado.

V. Referencias y Notas

[1] El concepto de ERM® (European Reference Materials) es una colaboración conjunta de los mayores productores de materiales de referencia europeos, que permite garantizar:

El uso de los principios más avanzados actualmente disponibles, descritos en las guías ISO 34 y 35, para la producción de materiales de la referencia certificados.

Mostrar rigurosamente la homogeneidad y la estabilidad de los materiales, y de este modo garantizar el valor certificado para cada material por toda su vida útil.

Mostrar transparencia en la producción de materiales de la referencia certificados

Más información en www.erm-crm.org

The ERM® (European Reference Materials) concept is a joint collaboration of major European reference materials producers who guarantee to:

Use the most advanced principles currently available described in ISO Guides 34 and 35 for the production of certified reference materials.

Demonstrate rigorously homogeneity and stability for all materials and guarantee the certified value for every single unit over the complete shelf life of the materials

Be transparent in their approaches for the production of certified reference materials

More information on www.erm-crm.org

[2] Organización Internacional de Normalización (1993): Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Ginebra. ISBN 92-67-10188-9.

[3] Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (eds) (2000) EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edn. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Disponible a través de <http://www.eurachem.com>.

[4] Organización Internacional de Normalización (1999) ISO/IEC 17025: Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. ISO, Ginebra.

MATERIALES DE REFERENCIA. ESTADÍSTICA APLICADA E INCERTIDUMBRE

Isel Cortés Nodarse^(a,b), Jorge Muñoz Muñoz^(a) y Manuel A. Leiva-Guzmán^(a,b)

(a) Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA)
Avenida Larraín 9975, La Reina, Santiago, Chile
<http://www.materialesdereferencia.cl>
<http://www.cenma.cl>

(b) Centro de Química Ambiental
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
Casilla 653, Santiago, Chile
<http://www.ciencias.uchile.cl>

Resumen. Los materiales de referencia constituyen un elemento importante en el control de calidad de los laboratorios analíticos. Las bases científicas y metodológicas de los sistemas de calidad de los laboratorios de ensayo se encuentran en la quimiometría y en el uso de herramientas estadísticas. Las ventajas de utilizar materiales de referencia como elementos de control para el contraste de las propiedades de desempeño de los métodos analíticos, deben ser complementadas con el contraste de los supuestos estadísticos que aseguren una adecuada interpretación de los resultados experimentales y que conlleven a una correcta toma de decisión. En este trabajo se muestra una secuencia lógica y sencilla, de gran utilidad en el análisis de rutina.

Palabras claves. Materiales de Referencia, Test estadísticos, Calidad de laboratorios.

REFERENCE MATERIALS. STATISTIC AND UNCERTAINTY

Abstract. Reference materials constitute an important component in the quality control of analytical laboratories. Such quality systems are scientific and methodological supported by chemometric and statistical tools. The advantages to use reference materials for the evaluation of the performance properties of analytical methods must be complemented with the confirmation of the statistical assumptions that assure a suitable interpretation of the experimental results and that entail a correct decision making. In this paper a logical and simple sequence, very useful in the routine analysis is presented.

Keywords. Reference Materials, Statistical test, Laboratory quality.

I. Introducción

La Química Analítica en su papel de ciencia metrológica química tiene una amplia vinculación con la estadística. Ello se desarrolla, básicamente a través de lo que se denomina como Quimiometría, que es la aplicación de métodos matemáticos, estadísticos, gráficos o similares para maximizar la información química que puede extraerse de un conjunto de datos, desde que se concibe el experimento hasta que se desecha o utiliza el resultado del mismo. Dicho de otra manera, es la ciencia de relacionar mediciones hechas en un sistema o proceso químico, a través de la aplicación de métodos matemáticos o estadísticos [1-2].

La calidad de los resultados que ofrece un laboratorio de análisis está íntimamente vinculada con el correcto diseño de un sistema de control interno de la calidad, que pueda, esencialmente, detectar si los resultados son adecuados y si el sistema analítico se encuentra operando bajo condiciones de control. Las bases científicas y metodológicas de dicho sistema de control interno se encuentran en la quimiometría y en las herramientas que ella aporta [3-4].

Es así que, la estimación de parámetros de la población considerada a partir de los resultados obtenidos en muestras de la misma, es un hecho que se lleva a cabo de manera rutinaria en los laboratorios de análisis sin que se perciban las bases estadísticas de tal acción. Los parámetros más ampliamente utilizados para estimar el valor central de una población son la media aritmética, la media geométrica, la moda y la mediana. Por otra parte, los parámetros más ampliamente utilizados para estimar la dispersión de los resultados son la desviación estándar, la varianza, el coeficiente de variación, la desviación media y el recorrido.

En el presente trabajo se propone describir una metodología sencilla que permita esquematizar el uso de las diferentes herramientas estadísticas en procedimientos analíticos de rutina de evaluación de materiales de referencia y con ello establecer parámetros cuantitativos de los métodos como veracidad y precisión.

II. Herramientas estadísticas mayoritariamente utilizadas

Al consultar un texto de Estadística el lector encontrará múltiples estimadores, pruebas (test) y herramientas de aplicación general, los que pueden ser muy sencillos y otros de carácter complejo. En este documento, se pretende abordar las herramientas que a la luz de la experiencia adquirida en laboratorios de ensayo, con mayor frecuencia pueden recomendarse para la evaluación de materiales de referencia.

A continuación, y en forma resumida se analizará la conceptualización de material de referencia y cuál es su significado en el proceso general de la calidad en los laboratorios analíticos.

Un material de referencia, como su nombre lo indica, se define como un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema. Un material de referencia certificado [5], es un material de referencia que posee uno a más de sus valores de una o más de sus propiedades, asociadas a un certificado, ello a través de procedimientos técnicamente válidos y elaborados por un organismo competente [6]. El disponer de un material con un valor de "referencia" permite monitorear y establecer si los resultados obtenidos son correctos o no para la labor rutinaria de cada uno de los ensayos. Es por ello que lo deseable será disponer de materiales de referencia para cada uno de los ensayos ejecutados, inclusive en la misma matriz que las muestras a analizar, sin embargo, en el trabajo permanente del laboratorio, esto pudiese ser inviable debido a los altos costos que ello implicaría.

III. Error, veracidad, precisión y sesgo

Entenderemos por error de medición a la diferencia existente entre el valor obtenido al medir una variable en relación a su valor real o verdadero y objetivo.

Se puede producir error de medición por causas que determinan su ocurrencia en forma aleatoria (error aleatorio) o bien, ser efecto de un error que ocurre en forma sistemática (sesgo). El error de una medida puede cuantificarse a partir de la determinación de diferentes estadígrafos [7-9].

Es importante advertir esta diferencia, dado sus alcances para los efectos de interpretación de los datos analizados. Así como el error, de acuerdo con las formas a través de las cuales se produce, puede minimizarse, la ocurrencia de sesgo también puede ser neutralizada o controlada. Sin embargo, y en ocasiones, es imposible controlar el sesgo y por cierto, el error. En tales circunstancias es conveniente estar en antecedente y considerar su existencia.

La veracidad es una propiedad analítica que puede ser definida como la proximidad de concordancia entre el promedio de un número infinito de valores de una magnitud obtenidos bajo condiciones específicas de medición y el valor verdadero del mesurando. Al considerar el valor verdadero del mesurando esta propiedad no puede ser expresada mediante un valor numérico debido a que el valor "verdadero" de una cualidad está al lado de la naturaleza indeterminada y tiene a menudo solamente un significado muy relativo [7].

La precisión se puede definir como la proximidad de concordancia entre los valores de una magnitud obtenidos por réplicas de mediciones de una magnitud, bajo condiciones específicas. En este caso se puede expresar numéricamente como una desviación estándar, varianza o coeficiente de variación bajo condiciones específicas para la medición [10-12].

De este modo, cuando realizamos una medición debemos considerar los errores sistemáticos y la precisión de la misma y de ese modo es posible expresarla como:

$$x = m \pm (d + x) \quad \text{Ec/1/}$$

En donde x es el valor medido, μ corresponde al valor verdadero o de referencia y d , x representan el sesgo y la precisión, respectivamente.

IV. Estadística básica

Cuando se realizan una serie de mediciones para un mismo analito, para una misma muestra y en las mismas condiciones, se supone que los resultados responden a una distribución normal o Gaussiana. En este caso, los estadígrafos empleados para describir la medida de tendencia central son la media y la desviación estándar. Estos también son aplicados en otros métodos que involucran pruebas estadísticas tales como la de Student y análisis de regresión y correlación.

V. Valores de tendencia y desviación de un valor

El valor medio de una medición, que describe la tendencia de los mismos puede ser establecida mediante la media (promedio) para n mediciones y viene dado por:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Ec/2/}$$

Donde \bar{x} es el promedio y x_i es la i -ésima medición de un total de n mediciones. Asimismo para expresar la desviación estándar, o la raíz cuadrada de la varianza, es el estadígrafo que se emplea de manera común para dar cuenta de la dispersión entorno a la media, y se calcula a partir de:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ec/3/}$$

Luego y mediante el uso de la media y de la desviación estándar, es posible describir la variación de las medidas, si consideramos que siguen una distribución normal. Con ello es posible entonces, establecer distintas probabilidades de obtener un valor en torno a la media, teniendo en cuenta la desviación estándar, en otras palabras, la posibilidad que al realizar una medición obtenga el valor de la media puede ser establecida considerando su desviación estándar. Es así que la probabilidad de obtener un valor igual a \bar{x} al realizar una medición si se considera una desviación estándar ($\bar{x} \pm 1s$) será de un 68,2%. Para dos veces la desviación estándar ($\bar{x} \pm 2s$) será de un 95,4%, y finalmente para tres desviaciones estándar ($\bar{x} \pm 3s$) será de un valor en torno a 99,6%, aproximadamente. En la figura N° 1 se aprecian los antecedentes antes mencionados.

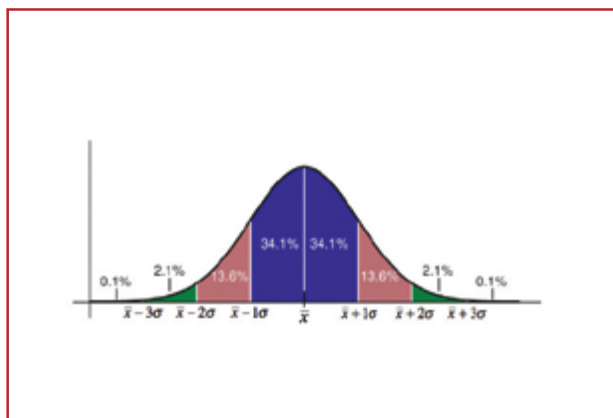


Figura 1. Distribución gaussiana de una medición en torno al valor \bar{x} y con una desviación estándar de s (imagen modificada de www.wikipedia.org)

Teniendo en consideración lo anterior, el valor de una medición puede ser entonces expresado mediante un intervalo de confianza. Si consideramos entonces, que es posible aproximarse al valor real (μ) tenemos que:

$$m = \bar{x} \pm t_{(n, 95\%)} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec/4/}$$

Donde $t_{(n, 95\%)}$ corresponde a la t de Student para un nivel de confianza de un 95% y que es función del número de datos (n y $\frac{s}{\sqrt{n}}$) y , se designa como desviación estándar de la media.

Generalmente en el laboratorio no es posible realizar múltiples mediciones para una muestra, de manera tal, se emplean valores de la desviación estándar obtenidos a partir de procedimientos de validación, o de sucesivas réplicas. Teniendo en consideración lo anterior, se puede emplear una ecuación modificada de la Ec/4/ la cual es:

$$m = x \pm 2s \quad \text{Ec/5/}$$

Donde el valor de s corresponde a la desviación para un grupo de datos previos, y el valor de 2 corresponde un nivel de confianza equivalente a un 95%, para $n > 30$. En el caso de existir una menor cantidad de medidas se puede estimar de acuerdo a:

$$m = \bar{x} \pm 2 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec/6/}$$

De este modo si se trata de duplicados se tiene $\frac{s}{\sqrt{2}}$, en el caso de triplicados $\frac{s}{\sqrt{3}}$, y así sucesivamente.

Otros estadígrafos empleados para describir desviaciones respecto de la tendencia central son la desviación estándar relativa y el coeficiente de variación, RSD y CV, respectivamente por sus siglas en inglés. Estos parámetros permiten comparar mediciones realizadas bajo diferentes condiciones y se definen como el cociente entre la desviación estándar y el valor medio para la RSD y cuando éste se expresa en porcentaje se denomina CV, los cuales pueden ser determinados a partir de:

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Ec/7/}$$

$$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Ec/8a/}$$

$$\text{CV} = \text{RSD} \times 100 \quad \text{Ec/8b/}$$

VI. Propagación de errores

Cuando las fuentes de incertidumbre han sido identificadas para un método analítico particular, y calculadas las componentes de la incertidumbre asociadas con las diferentes variables de influencia, éstas se deben combinar para estimar la *incertidumbre combinada* del resultado [13-14].

Puede ser definida como Incertidumbre del resultado de una medida, cuando este resultado se obtiene de los valores de un determinado número de magnitudes diferentes igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos. Los términos pueden ser varianzas o covarianzas y su influencia depende de cómo varían los resultados de las medidas respecto del cambio de dichas magnitudes.

$$s = u \quad \text{Ec/9/}$$

Luego la incertidumbre combinada ($U_{\text{Combinada}}$) para una medición puede ser estimada como:

$$U_{\text{Combinada}} = \sqrt{\sum_1^j u_i^2} \quad \text{Ec/10/}$$

Donde u_i es la incertidumbre de la fuente i -ésima de un total de j fuentes de incertidumbre.

Es posible expandir la incertidumbre combinada a partir de la multiplicación por un factor de cobertura (k) y así ser definida como Magnitud la cual define el intervalo (sobre el resultado de una medida), dentro del cual los valores que se podrían atribuir razonablemente a la medida y que estén incluidos con un nivel alto de confianza. Así se tiene que:

$$U_{\text{Expandida}} = k \cdot U_{\text{Combinada}} \quad \text{Ec/11/}$$

En el caso de considerar un nivel de confianza de 95,0% el valor de k se asume como 1,96. Lo anterior implica que se considera que el 95% de las mediciones realizadas se encuentran a 1,96 desviaciones estándar del valor medio de las medidas realizadas. Para efectos prácticos se considerara un nivel de confianza de 95,45% lo que implica un valor de factor de cobertura igual a 2,0, o en otras palabras la incertidumbre expandida asociada corresponde a una *probabilidad de cobertura* de 2,0 con un 95,45% de confianza.

Entonces finalmente, la incertidumbre expandida se calculará mediante la siguiente expresión:

$$U_{\text{Expandida}} = k_{95,45\%} \cdot U_{\text{Combinada}} \quad \text{Ec/12/}$$

VII. Pruebas estadísticas y comparación de resultados con valores de referencia [15]

Desde el punto de vista de las herramientas estadísticas, el material de referencia aporta lo que denominaríamos como “valor verdadero” en las diferentes pruebas de comparación de valores de la media.

Sin embargo, dichas comparaciones están relacionadas con supuestos estadísticos los que han de ser revisados prolijamente para disminuir el riesgo de defectos estadísticos

De manera práctica, a la hora de comparar los resultados obtenidos con el valor del material de referencia, han de ser considerados los siguientes aspectos:

- Los valores alejados (outliers) originados por pequeñas desviaciones experimentales, pueden introducir distorsiones importantes en los valores medios y sobre todo en los criterios de precisión, por lo que deben ser revisados y eliminados, si así correspondiese, antes de ejecutar la evaluación de los datos.
- Las poblaciones de datos analíticos obedecen a una distribución normal, por lo que es preciso corroborar este supuesto antes de continuar haciendo inferencias.
- Para hacer inferencias estadísticas, es preciso fijar un nivel de probabilidad que estará vinculado con la probabilidad de cometer errores en el sentido de rechazar o aceptar supuestos de partida, como será analizado más adelante.
- Es preciso formular una hipótesis nula que corresponda con lo que es deseable demostrar (generalmente la hipótesis nula se designa como H_0). Igualmente es requisito generar una hipótesis alternativa (designada por H_1) la que será lo que ha de ser aceptado como alternativa en caso de rechazo de la hipótesis nula. Es decir, es preciso plantear dos condiciones o situaciones que requieren ser demostradas. En muchos casos es necesario tener certeza en este aspecto el cual puede ser poco comprendido e incluso despreciado. Una formulación incorrecta de las hipótesis puede ser conducente a conclusiones alejadas de lo que realmente es necesario demostrar.
- La hipótesis nula es lo que se verifica, mientras que la alternativa se acepta sólo por no poder aceptar (o rechazar la hipótesis nula). Por ello, los errores cometidos se derivan de aceptar o rechazar incorrectamente la hipótesis nula. Lo anterior se presenta en la tabla 1.

Decisión es:	H_0 realmente Verdadera	H_0 realmente Falsa
No rechazar H_0	Decisión Correcta	Error β (de tipo II)
Rechazar H_0	Error α (de tipo I)	Decisión Correcta

Tabla 1: Resumen de las alternativas de decisión con respecto a la hipótesis nula H_0

El error α , o de tipo I, es el que se comete al rechazar una hipótesis nula cuando en realidad no debe ser rechazada. Mientras que el error β o de tipo II, es el que se comete al no rechazar una hipótesis nula cuando en realidad debe ser rechazada.

La decisión de aceptar o rechazar una hipótesis nula se basa en la información que obtenemos de los datos acumulados y de la evaluación realizada de éstos, además ha de ser considerada la probabilidad de decisión errónea.

Cómo proceder entonces?

Se recomienda proceder de la siguiente manera:

1. Se establece una hipótesis nula, H_0 .
2. Se reúnen las observaciones.
3. Se examinan los resultados para analizar si son semejantes a lo planteado en la hipótesis nula. Si la concordancia es elevada se acepta (o no se rechaza) la hipótesis nula. Si la concordancia es baja no se acepta (o se rechaza) la hipótesis nula. Esto incluye aproximadamente la siguiente secuencia:
 - Aplicar criterios de rechazo de datos anómalos (outliers).
 - Verificar la normalidad de las poblaciones de datos.
 - Verificar la homogeneidad de las varianzas si procede.
 - Verificar la concordancia o no respecto al valor medio.

La decisión para determinar si la concordancia es elevada o baja ha de basarse en criterios de probabilidad y no en apreciaciones individuales. Para esto debe ser calculado un estadígrafo, el cual se compara con valores tabulados del mismo, para determinado nivel de significación α . Se entiende por nivel de significación α , la probabilidad de cometer un error α o de tipo I, expresada en tanto por uno.

Esto es: si se selecciona un nivel de significación $\alpha=0,05$ existirán 5 ocasiones de cada 100 en que será rechazada la hipótesis nula cuando en rigor debiese no ser rechazada.

Si se realiza un contraste más riguroso del error α , aumentan las probabilidades de cometer un error β , o de aceptar una hipótesis nula la cual es falsa.

El uso de valores críticos para las pruebas estadísticas a partir de tablas se estableció por lo complejo que resulta calcular la probabilidad de que el estadígrafo en cuestión exceda a un valor experimental. Los programas modernos de computación ofrecen también un resultado en términos de probabilidad. Por ejemplo, si $P(|t| \geq 0,88)=0,40$. Esto significa que puesto que la probabilidad es mucho mayor que 0,05 el resultado no es significativo para $P=0,05$.

A modo de ejemplo:

En el caso de que se requiera comparar el valor experimental de la media con un valor "conocido", o verdadero (que en este caso está aportado por el valor certificado del material de referencia o por su valor de preparación en caso de ser un material de referencia interno o in house).

Desde el punto de vista estadístico debemos calcular la probabilidad que la diferencia observada se deba solamente a errores aleatorios. Por ello, la hipótesis nula planteada sería:

$$H_0 : \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0 \quad \text{Ec/13/}$$

Se ejecutan los siguientes pasos:

1. Rechazo de resultados anómalos (Prueba 4S)

Se recomienda si $8 < n < 1000$

Se calcula la media (\bar{x}) y la desviación estándar (s) del conjunto de valores sin incluir el valor sospechoso. Se compara entonces si el valor sospechoso se encuentra dentro del intervalo

$$\bar{x} \pm 4 \times s \quad \text{Ec/14/}$$

Si se encuentra en el intervalo en cuestión, el valor sospechoso se acepta, de lo contrario se rechaza y se elimina del conjunto de datos.

2. Prueba de Smirnov-Kolmogorov para la normalidad de la población.

2.1. Se transforman los datos originales en una nueva variable estándar normal, denominada z , considerando la media (\bar{x}) y la desviación estándar (s) de la población que se desea contrastar.

$$z = \frac{(x_i - \bar{x})}{s} \quad \text{Ec/15/}$$

2.2. La variable z está normalmente distribuida con valores críticos tabulados.

Ejemplo: Los siguientes resultados corresponden a la determinación espectrofotométrica de NH_3 en muestras industriales, expresadas en g/L 25,13; 25,02; 25,11; 25,07; 25,03; 24,97; 25,14; 25,09. ¿Pueden estos resultados provenir de una población normal con media 25,00 g/L y desviación estándar 0,05g/L?

$$z = \frac{(x_i - 25,0)}{0,05} \quad \text{Ec/16/}$$

Valores de z : 2,6; 0,4; 2,2; 1,4; 0,6; -0,6; 2,8; 1,8

Estos valores de z se ordenan y representan como una función de la distribución acumulativa. La comparación con la función hipotética z muestra que la máxima diferencia es 0,545 a un valor de z por debajo de 1,4. Para corroborar utilizamos los valores tabulados de z , donde para $n=8$ y $P=0,05$ el valor crítico es 0,288 de modo, que la hipótesis nula ha de ser rechazada. Es decir, los valores presentados no provienen de una población normal con media 25,00 g/L y desviación estándar 0,05 g/L

3. Comparación de varianzas (Prueba de Fisher)

Se plantea la siguiente hipótesis nula:

$$H_0 : s_1^2 = s_2^2 \quad \text{Ec/17/}$$

Se comparan las varianzas de ambos grupos de datos, calculando la relación F

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{Ec/18/}$$

Si el valor calculado de F resulta ser mayor al tabulado ($F > F_{tab}$) entonces la hipótesis nula ha de ser rechazada, ya que las varianzas no son iguales y por tanto se acepta que son diferentes.

Otra manera de comparar dispersiones comprende la comparación de varianzas según la Prueba de Cochran, que se aplica cuando es necesario comparar dispersiones procedentes de más de dos grupos de datos. Por tanto, la hipótesis nula será formulada como:

$$H_0 : s_1^2 = s_2^2 = s_3^2 = s_n^2 \quad \text{Ec/19/}$$

Se calcula el estadígrafo

$$G = \frac{s_1^2}{\sum_{j=1}^n s_j^2} \quad \text{Ec/20/}$$

El mismo se compara con los valores tabulados y si $G > G_{tab}$ entonces se rechaza la hipótesis nula. O lo que es lo mismo, los valores de dispersión comparados no son iguales por lo que se acepta que son diferentes.

4. Comparación de la media con un valor verdadero

Una vez verificados los supuestos anteriores, se procede a comparar el valor medio con un valor asumido como verdadero (que podría ser suministrado por un material de referencia). En este caso la hipótesis nula planteada sería que $x = \mu$.

Se calcula el estadígrafo t

$$t = (\bar{x} - \mu) \cdot \frac{\sqrt{n}}{s} \quad \text{Ec/21/}$$

Si $|t| > t_{tab}$ se rechaza la hipótesis nula.

En el caso de que el material de referencia sea un material preparado en el laboratorio y se disponga de su variabilidad intrínseca de preparación (o de la incertidumbre de preparación), entonces la media de los valores experimentales se compara según la siguiente prueba:

Comparación de dos medias muestrales con desviaciones estándares diferentes:

Se formula la siguiente hipótesis nula:

$$H_0 : \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0 \quad \text{Ec/22/}$$

Y se calcula también el estadígrafo:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s} \times \sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)} \quad \text{Ec/23/}$$

Los grados de libertad se calculan según:

$$\left\{ \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 + 1}} \right\} - 2 \quad \text{Ec/24/}$$

Y entonces, al comparar el valor calculado de t con el valor tabulado, si $|t| > t_{tab}$ se rechaza la hipótesis nula.

VIII. Conclusiones

El uso de la estadística aplicada a la evaluación de materiales de referencia y al control interno de la calidad analítica es una necesidad imperiosa en tiempos en que las exigencias de control son crecientes. Las ventajas de utilizar materiales de referencia como elementos de control para el contraste de las propiedades de desempeño de los métodos analíticos, deben ser complementadas con el contraste de los supuestos estadísticos que aseguren una adecuada interpretación de los resultados experimentales, y que conlleven a una correcta toma de decisión.

En este trabajo se indica una secuencia lógica y sencilla de gran utilidad en el análisis de rutina.

IX. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de Innova Chile de CORFO otorgado mediante fondo de Desarrollo e Innovación a través del proyecto "Laboratorio de Referencia para Mediciones Químicas Medio Ambientales en CENMA", Grant N° 03C9XC-05. Así mismo, los autores agradecen el aporte y comentarios realizados para el desarrollo del presente trabajo de la Qco. Amb. Farmacéutico Gipsy Larenas.

X. Bibliografía

- [1] Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S. (1978). Statistics for experimenters. Wiley.
- [2] J. Miller y J. Miller, (2002) Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ta Edición.
- [3] Miller, J. N., Miller, J. C. (2000). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Prentice Hall
- [4] Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M., De Jong, S., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Part A & B. Elsevier.
- [5] ISO Guide 30:1992, 'Terms and definitions used in connection with reference materials', ISO (1992), Ginebra.
- [6] ISO Guide 33:2000, 'Uses of certified reference materials', ISO (2000), Ginebra.
- [7] ISO VIM (DGUIDE 99999): International vocabulary of basic and general terms in metrology, 2004.
- [8] M. J. Chandra, (2001) Statistical Quality Control. Ed CRC Press LLC.
- [9] D. C. Montgomery, (2001) Introduction to Statistical Quality Control. Wiley
- [10] ISO 5725-1:1994: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 1: General principles and definitions.
- [11] ISO 5725-2:1994: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [12] ISO 3534-1:1993: Statistics - Vocabulary and symbols -- Part 1: Probability and general statistical terms.
- [13] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Switzerland, First ed. (1993).
- [14] PL-016, Versión n°8 (2005), Validación de Métodos Analíticos Procedimiento de Laboratorio, Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental, CENMA.
- [15] I. Cortés, (2005) Apuntes Docentes No Publicados.

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO – ETANOL EN AGUA

J. M. R. Caixeiro, V. de Souza, R. A. L. da Silva, R. D. C. C. Bandeira, L. A. N. Valente
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalización y Calidad Industrial
Dimci/Dquim - División de Metrologia Química - Laboratorio de Análisis Orgánico
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Prédio 4 – Duque de Caxias, CEP 25250-020, Rio de Janeiro-Brasil
<http://www.inmetro.gov.br>

Resumen. La certificación de un material de referencia se basa generalmente en normas internacionales de la serie ISO GUIA 30 a 35, y establecen básicamente en tres etapas: la caracterización del material, la estimación de su homogeneidad y la estimación de su estabilidad, la cual debe establecer las condiciones de transporte y almacenaje del material. El presente artículo presenta la fabricación de un Material de Referencia Certificado de etanol en agua en base a la Resolución Inmetro n° 006 de 2002, que establece que todos los etilómetros utilizados en Brasil deben tener los modelos aprobados y las verificaciones iniciales, eventuales y periódicas realizadas, a partir de ensayos con soluciones de etanol en agua. Con la disponibilidad para la sociedad de este material de referencia certificado, el Inmetro contribuye con proveer confiabilidad y trazabilidad a las mediciones, y con ello procurar brindar a la sociedad salud, seguridad y un medio ambiente libre de contaminación.

Palabras Claves. Material de referencia certificado, incerteza, etanol.

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS - ETHANOL IN WATER

Abstract. The certification of reference material is based generally on international norms of series ISO GUIDE 30 to 35 and they are constituted, basically, by three stages: the characterization of the material, the estimation of its homogeneity and the estimation of its stability, which must establish the conditions of transport and storage of the material. The present work shows the development of the Ethanol/Water Certified Reference Materials based in the determinations of the Inmetro Resolution n° 006 of 2002, which determines that all the breath alcohol analyzers used in Brazil must have the approved models and the initial verifications, possible and periodic, made from tests with water ethanol solutions. With the availability for society of these kinds of certified reference material, the Inmetro contributes with providing trustworthiness and traceability to the measurements, and with it, also in trying to offer health, security and a free pollution environment to the society.

Keywords. Certified reference materials, uncertainty, ethanol

I. Introducción

El desarrollo del material de referencia certificado (MRC) etanol en agua se origina en las determinaciones de la Resolución Inmetro n° 006 de 2002 [1], publicada en base a las orientaciones de la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML), determina que todos los etilómetros utilizados en Brasil deben tener los modelos aprobados y las verificaciones iniciales, eventuales y periódicas realizadas, a partir de ensayos con soluciones de etanol en agua.

Los etilómetros son instrumentos que determinan la concentración de etanol en el aire expirado de los pulmones, siendo utilizados por diversos países, en la fiscalización de los conductores de vehículos. Mundialmente, no hay una uniformidad respecto al nivel máximo de etanol que indica si un conductor de vehículo está legalmente habilitado o no para conducirlo, pues según el país, o también según el estado, la legislación varía. Sin embargo, como existe la necesidad global que las mediciones tengan confiabilidad y trazabilidad, éstas se basan en la utilización, durante los ensayos, de materiales de referencia certificados. De esta forma, el desarrollo de este MRC contribuye de forma significativa, para la trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI) y para la confiabilidad en las mediciones realizadas con etilómetros (una vez que las soluciones utilizadas poseen trazabilidad al SI), teniendo incerteza de medición declarada. Otro punto importante es que a partir de este desarrollo, se aporta a la sociedad un MRC que puede tener aplicaciones variadas, y no sólo en ensayos con etilómetros.

La certificación del material de referencia compuesto por cinco soluciones de etanol en agua, fue realizada en base a las normas ISO de la serie 30 a 35 [2-7], conforme la Tabla 1.

La ISO 17025, que se refiere a los requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración,

Norma	Definición
ABNT ISO GUIA 30	Términos y Definiciones Relacionados con Materiales de Referencia
ABNT ISO GUIA 31	Contenido de Certificados de Materiales de Referencia
ABNT ISO GUIA 32	Calibración en Química Analítica y Uso de Materiales de Referencia Certificados
ABNT ISO GUIA 33	Utilización de Materiales de Referencia Certificados
ISO GUIDE 34	General requirements for the competence of reference material producers
ISO GUIDE 35	Certification of reference materials – General and statistical principles

Tabla 1. Normas ISO utilizadas para la certificación del material de referencia etanol en agua.

también fue utilizada como referencia para las actividades de desarrollo y producción del material de referencia certificado [8].

La ISO GUIA 30 [2] y el Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología (VIM) [9], definen que material de referencia certificado es un material de referencia acompañado por un certificado, con uno o más valores de una propiedad bien definida, mediante un procedimiento que establece su trazabilidad,

a la obtención exacta de la unidad en la cual los valores de la propiedad son expresados, y acompañado por una incerteza para un nivel de confianza establecido. De esta forma, la certificación de un material de referencia debe considerar básicamente: la caracterización del material, la estimación de su homogeneidad y estabilidad, la cual debe considerar las condiciones de transporte y almacenaje del material. La caracterización del material es la etapa a través de la cual se obtiene el valor de la propiedad del material de referencia, en este caso, esta propiedad es la concentración de etanol. La incerteza que acompaña el material de referencia certificado es estimada, usualmente para un nivel de confianza de 95%, a partir de los procesos de caracterización como estimación de la homogeneidad y de la estabilidad.

II. Metodologías

II.1. Metodología de preparación

La metodología de preparación del material de referencia etanol en agua fue realizada a través del procedimiento gravimétrico, toda vez que la gravimetría es un método primario [10]. Ninguna dilución se utiliza en el proceso. El etanol y el agua son pesados separadamente y mezclados en un bidón de vidrio de borosilicato de 5 L. Después de reposar por una noche, la solución hidro-alcohólica de material de referencia es agitada magnéticamente por 90% min, siendo entonces envasada en nueve botellas de vidrio de borosilicato de 0,5 L.

De las nueve unidades de material de referencia obtenidas, tres son sometidas a análisis por cromatografía gaseosa, con la finalidad de validar la preparación gravimétrica y de chequear la homogeneidad del material de referencia. Como criterio estadístico para evaluar la concordancia entre el valor de concentración de etanol obtenido por la gravimetría y por la cromatografía gaseosa, para cada una de las tres botellas, se debe obtener la diferencia porcentual máxima de 1%. La homogeneidad entre las 3 botellas es evaluada en base al análisis de varianza (ANOVA).

Toda la etapa de pesaje se realiza utilizando balanzas calibradas, con valor de incerteza declarado. Estas balanzas son apropiadas para los valores de concentración deseados en las soluciones del MRC que se prepararán.

II.2. Metodología de análisis

La metodología de análisis del MR etanol en agua se realiza por cromatografía gaseosa con detección por ionización de llama (DIC) siendo la on-column la técnica de inyección utilizada.

La columna utilizada es la DB-FFAP (60 m, 0,53 mm, 1 µm). Las condiciones de análisis son las siguientes: Condiciones del inyector: 65 °C (1 min), 10 °C/min, 120 °C (1 min); Condiciones de la columna: 65 °C (1 min), 15 °C/min, 120 °C (3 min). Condiciones del detector: 220 °C. Como método de cuantificación, se utiliza un patrón interno de 1 - propanol.

III. Resultados

III.1. Caracterización

La caracterización del MR etanol en agua se realiza a partir de la aplicación de la ecuación 1, la cual establece el cálculo para la concentración de etanol:

$$[\text{EtOH}] = \frac{m_{\text{EtOH}}}{(m_{\text{EtOH}} + m_{\text{agua}})} \times p_{\text{EtOH}} \times f_{\text{EtOH}} \quad \text{Ec/1/}$$

en donde m_{EtOH} es la masa de etanol; m_{agua} es la masa de agua; p_{EtOH} es la pureza de etanol y f_{EtOH} es el factor de evaporación del etanol.

Respecto a la pureza, el etanol utilizado es analizado a través de titulación karl-Fisher con el objetivo de estimar la cantidad de agua existente.

El factor de evaporación del etanol es equivalente a 1. Este factor de evaporación se obtuvo a partir de un experimento donde tres técnicos midieron, por dos días, la masa de etanol evaporada en 25 segundos. Lecturas de masa de etanol se realizaron a cada 30 s. La masa de etanol utilizada corresponde a la que se pesa para la preparación del MRC. Para cada técnico se obtuvo una curva. A partir de las curvas obtenidas fue estimada la masa de etanol evaporada en 2 s. El tiempo estimado de 2 s es equivalente al que el etanol se expone al aire antes de mezclarse con el agua.

III.2. Estimación de Incerteza de Medición

El cálculo de incerteza de medición para el MRC etanol en agua se basa en la Guía para la Expresión de Incerteza de Medición - ISO GUM [11].

La incerteza expandida, para un nivel de confianza de 95 %, para cada concentración, se calcula según la ecuación 2.

$$U = k \times u_c([\text{EtOH}]) \quad \text{Ec/2/}$$

en donde U es incerteza expandida; k el factor de cobertura y $u_c([\text{EtOH}])$ es la incerteza patrón combinada.

La incerteza patrón combinada se calcula en base a las fuentes de incerteza expresadas en el diagrama de causa y efecto como lo muestra la Figura 1. La incerteza patrón combinada se calcula entonces a partir de la ecuación 3.

$$u_c([\text{EtOH}]) = \sqrt{(u(\text{Carac}))^2 + (u(\text{Armaz}))^2 + (u(\text{Trans}))^2 + (u(\text{Homog}))^2} \quad \text{Ec/3/}$$

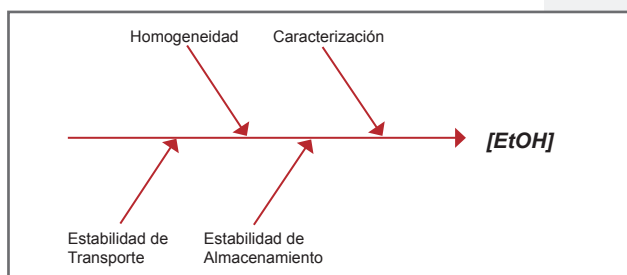


Figura 1. Diagrama de causa y efecto para el MRC.

MRC	Valor certificado e incerteza expandida en % p/p*
Concentración 1	[EtOH] = 0,05083 ± 0,00092 % p/p
Concentración 2	[EtOH] = 0,0812 ± 0,0015 % p/p
Concentración 3	[EtOH] = 0,1067 ± 0,0019 % p/p
Concentración 4	[EtOH] = 0,3883 ± 0,0053 % p/p
Concentración 5	[EtOH] = 0,4569 ± 0,0076 % p/p

*% p/p = g etanol / 100 g de solución

Tabla 2. concentraciones de los MRC producidos y sus respectivas incertezas.

en donde $u(\text{Carac})$ es la incerteza de caracterización; $u(\text{Armaz})$ es la incerteza de estabilidad de almacenamiento; $u(\text{Trans})$ es la incerteza de estabilidad de transporte y $u(\text{Homog})$ es la incerteza de homogeneidad.

En la tabla 2 están las concentraciones de los MRC producidos y sus respectivas incertezas expandida para un factor de cobertura $k=2$.

Incerteza inherente a la caracterización

La incerteza debido a la caracterización, se calcula a partir de fuentes de incerteza expresadas en el diagrama de causa y efecto como muestra la Figura 2.

La Ecuación 4 muestra la expresión para el cálculo de incerteza patrón combinada inherente a la caracterización.

$$u(\text{Carac}) = \sqrt{(u(m_{\text{EtOH}}))^2 + (u(m_{\text{agua}}))^2 + (u(p_{\text{EtOH}}))^2 + (u(f_{\text{EtOH}}))^2} \quad \text{Ec/4/}$$

en donde $u(\text{Carac})$ es la incerteza de caracterización; $u(m_{\text{EtOH}})$ es la incerteza de la masa de etanol pesada; $u(m_{\text{agua}})$ es la incerteza de la masa de

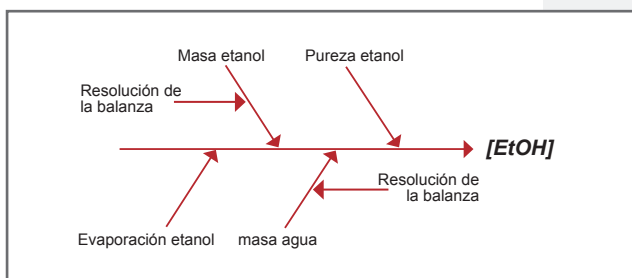


Figura 2: Diagrama de causa y efecto para la caracterización del MR.

Grand. de entrada(1)	Tipo	C. 1 ⁽⁷⁾ (% p/p)	C. 2 (% p/p)	C. 3 (% p/p)	C. 4 (% p/p)	C. 5 (% p/p)
m_{EtOH} ⁽²⁾	B	$3,1 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$
m_{agua} ⁽³⁾	B	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-5}$
P ⁽⁴⁾	A	$3,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$
f ⁽⁵⁾	B	$7,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$9,4 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$
$u(\text{Carac})$ ⁽⁶⁾		$3,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$

(1) Grand. de entrada corresponde a grandeza de entrada; (2) m_{EtOH} corresponde a la masa de etanol; (3) m_{agua} es la masa de agua; (4) p corresponde a la pureza del etanol; (5) f es el factor de evaporación del etanol; (6) $u(\text{Carac})$ corresponde a la incerteza de caracterización y (7) C_i corresponde a la concentración, donde i va de 1 a 5.

Tabla 3: Contribución de incerteza de cada grandeza de entrada e incerteza de caracterización para cada concentración del MRC.

agua pesada; $u(p)$ es la incerteza de la pureza del etanol y $u(f_{\text{EtOH}})$ es la incerteza del factor de evaporación del etanol;

La Tabla 3 muestra la contribución de cada fuente de incerteza (grandeza de entrada) para el cálculo de la incerteza de caracterización y la incerteza de caracterización, en cada concentración.

Incerteza inherente a la Homogeneidad

La incerteza inherente a la homogeneidad se calcula con base en la ISO GUIDE 35 [7], que establece que el análisis de varianza (ANOVA) debe ser utilizado para estimar el grado de homogeneidad de la muestra. La ANOVA porciona datos que estiman la homogeneidad dentro de una misma botella (MQ_{dentro}) y entre las botellas (MQ_{entre}).

La ecuación 5 muestra el cálculo de esta incerteza cuando MQ_{entre} mayor que MQ_{dentro} .

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} \quad \text{Ec/5/}$$

Para los casos en que MQ_{entre} sea menor que MQ_{dentro} , la Ecuación 6 debe ser utilizada para el cálculo de incerteza inherente a la homogeneidad.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \times \sqrt{\frac{2}{df_{\text{dentro}}}} \quad \text{Ec/6/}$$

Incerteza inherente a la Estabilidad

El analito presente en el MRC, en este caso el etanol, puede sufrir procesos de degradación, ya sea en el período de almacenaje o transporte, o pérdida por evaporación. Para esto se realizan estudios para estimar si el MRC - etanol en agua es pasivo o no a estas posibles alteraciones. Estos estudios simulan condiciones en temperaturas extremas por un corto espacio de tiempo, como es el caso del transporte, y también simulan condiciones ambientales por un tiempo mayor, como es el caso del almacenaje.

La finalidad de cada uno de estos estudios es la generación de las incertezas de la estabilidad debido al transporte y al almacenaje y, estas incertezas son combinadas juntamente con la incerteza debido a la homogeneidad y de caracterización para la obtención de la incerteza final del respectivo MRC.

La estimación de la incerteza de la estabilidad debido al transporte se obtuvo a través de un estudio donde cada concentración del MRC fue preparada en bidones de 5L y envasada en nueve botellas de 0,5L, separándolas en dos grupos de la siguiente forma: tres botellas fueron consideradas como muestras de referencia, siendo, después de pesadas, sometidas a la temperatura de 4°C (temperatura de referencia). Las otras seis botellas fueron pesadas y colocadas en la estufa a 60°C. A cada dos días fueron retiradas de la estufa dos botellas y llevadas a la temperatura ambiente del laboratorio (21°C) por aproximadamente dos horas. Enseguida fueron pesadas y colocadas a la temperatura de referencia (4°C). Al final de ocho días, cuando todas las botellas ya fueron sometidas a la temperatura de referencia, éstas fueron expuestas a la temperatura ambiente del laboratorio (21°C), siendo pesadas, y analizadas a través de la técnica de cromatografía gaseosa.

La estimación de la incerteza de la estabilidad debido al almacenaje se obtuvo a través de un estudio donde cada concentración del MRC fue preparada en bidones de 5L y envasada en nueve botellas de 0,5L, que fueron almacenadas a temperatura ambiente. El monitoreo de cada concentración del analito en el MRC fue realizado en dos diferentes ciclos de tiempo.

El primer ciclo tuvo inicio después de una semana de la preparación de la curva de calibración y de las muestras. Fue realizado una vez por semana, durante cuatro semanas. En la misma semana de la preparación de las muestras y de las curvas de calibración fue realizado el análisis de "tiempo cero", o sea, los primeros análisis antes de iniciar los ciclos. La solución de patrón interno fue adicionada a las soluciones de calibración y se prepararon nuevas soluciones para la curva de calibración y de la solución

Concentración	Coefficiente Angular (B)	p-level (p)	Incerteza
[1]	$-1,589 \times 10^{-6}$	0,8127	0,000041
[2]	$5,293 \times 10^{-6}$	0,8875	0,00023
[3]	$1,822 \times 10^{-5}$	0,4244	0,00013
[4]	$1,216 \times 10^{-4}$	0,4713	0,00097
[5]	$2,359 \times 10^{-5}$	0,8506	0,00077

Tabla 4: Incerteza para cada concentración del MRC obtenida a través del tratamiento estadístico (Regresión lineal)

Concentración	Coefficiente Angular (B)	Incerteza	p-level (p)
[1]	$6,474 \times 10^{-6}$	0,00034	0,2214
[2]	$1,036 \times 10^{-5}$	0,00054	0,2285
[3]	$1,284 \times 10^{-5}$	0,00067	0,4998
[5]	$4,669 \times 10^{-6}$	0,0024	0,3040

*Este estudio no contempla la concentración 4.

Tabla 5: Resultados estadísticos obtenidos a través de la regresión lineal para las respectivas concentraciones de etanol*.

de patrón interno. En el segundo ciclo los análisis se realizaron periódicamente en un período de 12 meses. Todo material fue almacenado protegiéndolo de la luz y en un rango de temperatura entre 20°C y 25°C.

La incerteza debido a la estabilidad para los dos casos se calcula a través de la regresión lineal y es evaluada en función del coeficiente angular y el p-level generado por este cálculo estadístico.

La Tabla 4 muestra la incerteza inherente al transporte del MRC en %p/p, el coeficiente angular de la curva y el p-level para cada concentración.

La Tabla 5 muestra la incerteza inherente al almacenamiento del MRC, el coeficiente angular de la curva y el p-level para cada concentración.

IV. Discusión

La fabricación del material de referencia certificado correspondiente a soluciones de etanol en agua en cinco concentraciones diferentes, se realiza a través del procedimiento gravimétrico [10]. En los laboratorios de análisis químicos en general, es común utilizar la volumetría en la preparación de soluciones, pero la incerteza proveniente de procesos volumétricos es mayor que cuando se utiliza el método gravimétrico, de forma que se recomienda este método como aquel a ser utilizado en la preparación de soluciones y manipulación de muestras en general [12]. En la preparación de las soluciones que componen el material de referencia certificado, se utilizó en todos los pesajes una balanza con resolución de 0,00001g para el pesaje de etanol, y una balanza de resolución de 2g para el pesaje de agua. Ambas balanzas estaban calibradas por el Laboratorio de Masas de la División de Metrología Mecánica de la Directoría de Metrología Científica e Industrial del Inmetro, lo que garantiza la trazabilidad de las mediciones realizadas en esta balanza, al Sistema Internacional de Unidades (SI).

Durante el pesaje de etanol, es extremadamente importante dos puntos relacionados a la volatilidad y al potencial higroscópico del etanol, de forma que toda la manipulación de esta sustancia debe ser hecha rápidamente, con el fin de que los valores pesados sean lo más exactos posibles, siendo mínimamente afectados por la evaporación del etanol, o por la absorción de agua de este por el ambiente. Es importante resaltar que ningún proceso de dilución es utilizado, minimizando los efectos de evaporación.

En base a la Tabla 2, se verifica que la fuente de incerteza dominante en la caracterización de las soluciones de etanol en agua, que componen el material de referencia certificado, es la pureza del etanol. Actualmente, el valor atribuido a la pureza del etanol que está siendo utilizado, es aquel obtenido por determinación Karl Fischer. La incerteza de esta fuente es considerada como del tipo A, pues, el procedimiento que está siendo utilizado para la consideración de la pureza del etanol es experimental.

El análisis de la Tabla 2, también apunta a la robustez del procedimiento de pesaje de etanol, una vez que la incerteza inherente a este proceso no varía con el aumento de masa pesada en el rango de concentración del material de referencia certificado preparado.

Cada material de referencia preparado gravimétricamente, es también analizado por cromatografía gaseosa, con el fin de validar el procedimiento de preparación gravimétrico, y también, para obtener la homogeneidad del MR. El criterio de comparación para la estimación de incerteza debido a la homogeneidad del MR es el análisis de varianza ANOVA (Analysis of Variance).

La incerteza inherente a la evaporación de etanol fue determinada experimentalmente, a través de un experimento donde se verificó la pérdida de masa de etanol en un determinado tiempo en que el frasco, que contiene el etanol que está siendo pesado, queda abierto, expuesto al ambiente y, consecuentemente, a los efectos de la evaporación. Este experimento fue realizado aparte, o sea, este valor pasa a ser una constante en el proceso. En virtud de esto, esta fuente de incerteza es considerada como de tipo B, puesto que no se realiza en la misma rutina que la preparación del material de referencia certificado.

En el caso de las incertezas inherentes a la estabilidad debido al transporte y al almacenamiento, el análisis de los parámetros obtenidos a través del método de regresión lineal también evidenció la estabilidad del MRC en las condiciones del estudio, en temperaturas extremas (transporte) por siete días, y a una temperatura ambiente (almacenamiento) por 52 semanas; una vez que el coeficiente angular (B) de la curva, que retrata la variación de la concentración del MRC a lo largo del tiempo, es aproximadamente cero, así como el p-level (p) es mayor que 0,05. Estas dos condiciones, $B \approx 0$ y $p > 0,05$ deben ser atendidas simultáneamente para que la estabilidad del MRC sea comprobada.

Además de la incerteza de medición inherente al procedimiento de certificación, cada material de referencia certificado, como el propio nombre lo indica, debe ir acompañado de un certificado. La ISO GUIA 31 muestra los requisitos necesarios los cuales deben componer el certificado de un material de referencia. Los requisitos que esta ISO GUIA se presentan como esenciales, y componen el certificado del material de referencia desarrollado en la División de Metrología Química del Inmetro - DQUIM, son:

- nombre del material de referencia;
- productor del material de referencia;
- código del material de referencia;
- finalidad;
- instrucciones para la utilización;
- instrucciones para las condiciones de almacenamiento;
- valores certificados con las respectivas incertezas de medición;
- metodologías utilizadas;
- fecha de expiración.

Otro componente importante de un material de referencia certificado es la etiqueta del recipiente que lo contiene, que debe presentar según la ISO GUIDE 34 las siguientes características principales:

- nombre del proveedor;
- dirección del proveedor;
- nombre del material de referencia;
- código del material de referencia.

La Figura 3 presenta el material de referencia certificado correspondiente a la solución de etanol en agua.

V. Conclusión

El material de referencia certificado, correspondiente a soluciones de etanol en agua en cinco concentraciones diferentes, desarrollado en la División de Metrología Química del Inmetro, posee aplicación directa en la sociedad, principalmente en el área forense conforme determina la legislación vigente. Todos los etilómetros en uso en el País, deben tener sus modelos aprobados y las respectivas verificaciones realizadas a partir de ensayos con estas soluciones. Con esto, Brasil pasa a realizar la medición de etanol en agua con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI) y con mayor confiabilidad, según la tendencia de países del primer mundo, como Inglaterra, Alemania y Estados Unidos de América, que realizan ensayos con etilómetros a partir de materiales de referencia certificados, desarrollados y producidos por sus Institutos Nacionales de Metrología o laboratorios designados. Es importante resaltar que la utilización de estas soluciones, así como de la metodología utilizada para su desarrollo, no está restringida al área forense, pudiendo ser realizada para cualquier otro fin que necesite de soluciones hidro-alcohólicas con trazabilidad.

Los estudios de estabilidad realizados garantizan la estabilidad del MRC etanol en agua en el rango de temperatura de 4°C a 60°C, permitiendo la estimación de la incerteza inherente al transporte del material por siete días y la estabilidad de este en temperatura ambiente, permitiendo la estimación de la incerteza inherente al almacenamiento del MRC por 52 semanas.

Con la disponibilidad para la sociedad de este material de referencia certificado, el Inmetro está contribuyendo con uno de sus roles frente a esta, que es el de proveer confiabilidad y trazabilidad a las medicio-



Figura 3. Material de referencia certificado desarrollado en la División de Metrología Química del Inmetro.

nes, sosteniéndose, en este presente caso, en dos (salud y seguridad) de sus tres pilares, que son: salud, seguridad y medio ambiente.

VI. Referencias

- Portaria INMETRO/MDIC nº6 de 17/01/2002
- ABNT ISO GUIA 30:2000, "Termos e definições relacionados com materiais de referência", 1a Edição, 2000.
- ABNT ISO GUIA 31:2000, "Conteúdo de certificados de materiais de referência", 1a Edição, 2000.
- ABNT ISO GUIA 32:2000, "Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados", 1a Edição, 2000.
- ABNT ISO GUIA 33:2000, "Utilização de materiais de referência certificados", 1a Edição, 2000.
- ISO GUIDE 34:2000 (E), "General requirements for the competence of reference material producers", 2nd Edition, 2000.
- ISO GUIDE 35:2006 (E), "Reference materials – General and statistical principles for certification", 3rd Edition, 2006.
- NBR ISO/IEC 17025:2005, "Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração", setembro de 2005.
- INMETRO, "Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia", 2003.
- M.J.T. Milton, T.J. Quinn, "Primary Methods for the Measurement of amount of Substance", Metrologia, pp. 289-296, 2001.
- ABNT, INMETRO, "Guia para a Expressão da Incerteza de Medição", 3ª Edição brasileira, Rio de Janeiro, agosto de 2003.
- A.K. Ávila, T.O. Araújo, P.R.G. Couto, R.M.H. Borges, "Comparação da Estimativa de Incerteza de Medição na Determinação de Cobre por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama por Diluição Gravimétrica e Volumétrica", Analytica, pp. 48-51, junho/julho de 2004.

CERTIFICATION OF pH REFERENCE MATERIAL BY PRIMARY PH SYSTEM

P. P. Borges, I. C. S. Fraga, A. P. Ordine, R. M. H. Borges, V. de Souza, J. C. Dias, B. S. R. Marques and N. B. C. de Souza

INMETRO-Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
 Dimci/Dquim-Divisão de Metrologia Química-Laboratório de Eletroquímica
 Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Prédio 4 – Duque de Caxias,
 CEP 25220330, Rio de Janeiro-Brasil
<http://www.inmetro.gov.br>

Abstract. The Certified Reference Material (CRM) is mainly used to guarantee the traceability and reliability of the chemical measurements. In order to develop some CRMs that are important to Brazil, INMETRO is certifying pH buffer solutions, because pH is one of the most important measurements that are carried out in the laboratories. This work has the aim to show the certification of a pH buffer solution of potassium hydrogen phthalate, pH 4.00 at 25.0 °C, prepared at INMETRO and characterized by primary pH measurement system. On the other hand, the homogeneity and stability studies were made using pH meter-glass electrode assembly. The property value of the reference material obtained after certification was 4.007 ± 0.022 , at 25.0 °C for a shelf life of twelve months.

Keywords. Certified reference material, traceability, primary pH measurements.

CERTIFICACIÓN DE UN MATERIAL DE REFERENCIA DE pH MEDIANTE UN SISTEMA PRIMARIO

Resumen. El material de referencia certificado (MRC) es principalmente utilizado para que sea garantizada la trazabilidad y la confiabilidad de las mediciones químicas. Para desarrollar algunos MRCs que son importantes para el Brasil, el INMETRO está certificando disoluciones de pH, visto que el pH es una de las mediciones más importantes que están siendo realizadas en los diferentes laboratorios del país. Este trabajo tiene el objetivo de presentar la certificación de una disolución de pH 4,00 a 25,0 °C, que es preparada en el INMETRO y caracterizada por el sistema primario de la medición de pH. Además, los estudios de la homogeneidad y estabilidad se fueron realizados utilizando el conjunto medidor de pH-electrodo de vidrio. El valor del material de referencia obtenido después de la certificación fue de $4,007 \pm 0,022$, a 25,0 °C por el tiempo validez de doce meses.

Palabras Claves. Material de referencia certificado, trazabilidad, medición primaria de pH.

I. Introduction

The pH measurement is one of the most used techniques in the laboratories around the world. It is also applied in different industrial areas, such as health care, waste treatment, biotechnology, and in the control of many industrial processes. In such a way, it can be a useful tool to detect specifications errors in the production line, as well as, to guarantee the quality requirements of the final product. So, it is not hard to understand why a pH measurement used for those purposes must be reliable, mainly if the products in discussion are items related to human health, such as medicines, food and beverage and industrial waste disposal. And what turns the pH measurement reliable?

The answer is a calibration of the pH meter using the traceability chain, which must consider its electrical gauge and its electrochemical sensor or electrode. Concerning the latter, the key element to guarantee the success of the calibration is the use of a certified reference material (CRM). CRM is a "reference material, characterized by a metrologically valid procedure for one or more specified properties, accompanied by a certificate that provides the value of the specified property, its associated uncertainty, and a statement of metrological traceability" [1].

In other words, the CRM is responsible for the traceability of the measurement. Thus, when certifying a RM, a study of the integrity of the material along time must be conducted in order to evaluate how the solution maintains its stability within the bottles during transportation, storage and use conditions. This kind of study demands time and is done prior to the launch of the CRM to the market.

The pH measurement is based on physical and chemical principles and is carried out through potentiometric techniques. The potentiometric method is the simplest, the most exact and is performed in the tertiary level (using glass electrodes), in the secondary level (using differential-potentiometric cell) and in the primary level (with Harned cells). And for accurate measurements, CRM must be used in the calibration of the glass electrode. Nevertheless, in Brazil, there is not yet an established production of CRM to guarantee the pH measurement traceability. In order to change this situation, the Chemical Metrology Division (Dquim) of INMETRO, the National Metrology Institute of Brazil, has started in 2003 [2] the activities of its primary pH measurement system, until now, unique in South America. This system is to be used in the certification of pH buffer solution, being able to give the most possible exact value to the pH with the lowest possible uncertainty.

The comparability of the primary pH measurements of INMETRO with other national metrology institutes (NMIs) was obtained by the participation of the Brazilian NMI in the SIM and CCQM pH comparisons, such as SIM 8.11.P (pH 6.86), SIM 8.11.P1 (pH 4.00), CCQM P52 (pH 10.00) and CCQM P82 (pH 9.18). In those exercises, INMETRO presented comparable results mainly in the measurement of pH 4.00 and 9.18, as can be seen in Figures 1 and 2, respectively. Moreover, calibration and measurement capabilities (CMC) claim, that is an international evaluation process submitted by the NMIs for entry in the International Bureau of Weights and Measures (BIPM) database, was granted to the primary pH measurement of solution of pH 4, and for pH 9, the CMC claim stays under review, being necessary a bilateral comparison with one NMI that has participated in that Key Comparison exercise.

Concerning calibration activities of pH meter by Dquim, they are offered to industries and laboratories of the country since 2001, which include the electrical part of the pH meters and the calibration of the electrodes with CRM. Also, CMC claims for calibration were granted to Inmetro in the range 3 to 8.

Until recently, INMETRO has been using imported CRM to perform its calibrations of the pH meters. However, it has been conducting studies to certify its own CRM. The aim of this paper is to present one of these studies. It is discussed how homogeneity and stability tests were carried out in order to certify CRM for pH measurement. The material is a phthalate buffer of nominal pH value of 4.005 at 25.0 °C. A batch of this solution was prepared and certified at INMETRO. Its characterization was done using the pH primary system and with the results of the homogeneity and stability tests, a statistical analysis of the data was accomplished according to ISO Guide 35, which was used for the estimation of the pH uncertainty.

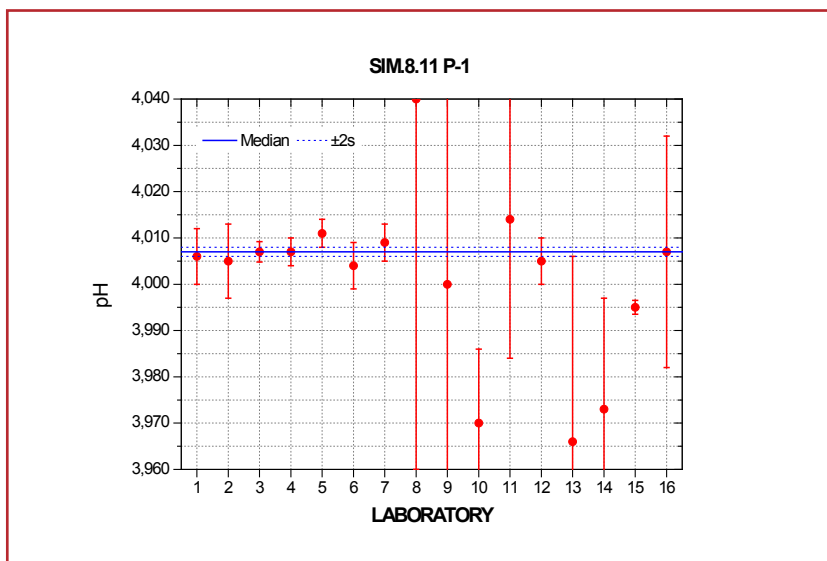


Figure 1. SIM results for measurement of potassium hydrogen phthalate at 25 °C. INMETRO is the lab. number 02.

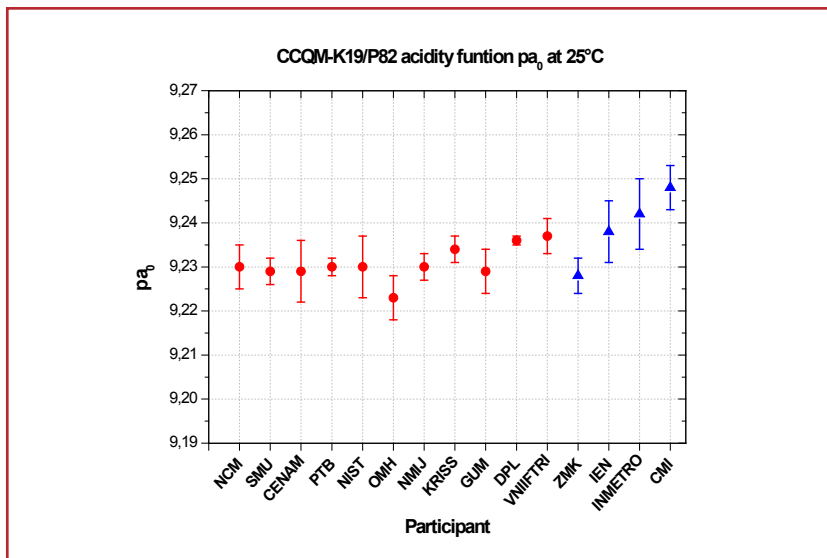


Figure 2 – CCQM P-82 results for measurement of pH borate solution at 25 °C.

II. Materials and Method

The pH measurements for characterization by using the Harned cell were made on samples withdrawn from 5 L of potassium hydrogen phthalate buffer prepared in a 10 L glass container and homogenized during 12 hours by a magnetic plate with a teflon bar inside. The solution was put in HDPE bottles contained 200 mL each. The uncertainty of the measurement in the Harned cells was estimated according to the IUPAC Recommendations 2002 [3], Damasceno et al. [4], Spitzer et al. [5] and ISO GUM [6]. All the homogeneity and stability tests were performed using a pH meter glass electrode assemblies. For the homogeneity test, 10 bottles was chosen to be representative of the sample, according to ISO Guide 35. After a confirmation that the sample was homogeneous, four different bottles were chosen randomly to perform a stability test for six months. The stability tests included a short-term stability test at 20.0 °C and two long-term stability tests, one at 4 °C and another at 20.0 °C. Statistical tests such as Analysis of Variance (ANOVA), Grubbs and Cochran Tests and Regression Analysis were used to evaluate the results concerning the homogeneity and stability studies.



Figure 3 . The primary pH system at INMETRO.

III. Results

Firstly the buffer solution was characterized by the primary pH measurement system. In Figure 3, it can be seen the primary pH system at INMETRO, which consists of two thermostatic baths inside of each there are six Harned cells. The measurement procedures using the primary pH measurement system has been described elsewhere [1]. The pH primary measurements were carried out at 25.0 °C and the value obtained for the pH buffer was 4.007 with an uncertainty of 0.008. This characterization of the material was important to determine its nominal value and to contribute with a low uncertainty to the final uncertainty of the CRM.

The analysis of variance for the homogeneity test are shown in Table 1. The results include analysis between bottles and within bottle. It is presented the sum of squares (SS), the degrees of freedom (GL), the mean square (MS), the calculated F (F_C) and the F-table (F_T). As F_C was lower than F_T to 95% of confidence, it can be stated that there is not a significant difference between bottles, which proves that the material is homogeneous [7]. Once the homogeneity of the material was verified, the stability tests were conducted.

Table 2 presents the results of pH measurement as function of time, during 161 days of test. It is shown the mean of five measurements carried out with the glass electrode, and its respective standard deviation.

In Table 3 it can be seen the variance analysis of the residues accomplished during the 161 days in the bottles chosen randomly. It is presented the sum of squares (SS), the degrees of freedom (GL), the mean square (MS), the F and the P-value. The P-value of the linear regression was of no significance, as it was bigger than 0.05, to a confidence level of 95%. This fact points out the stability of the material.

	SS*	GL [†]	MS [#]	FC	FT
Between bottles	2.32x10 ⁻⁶	3	7.72 x10 ⁻⁷	0.032	2.839
Within bottle	9.63x10 ⁻⁴	40	2.41 x10 ⁻⁵		
Total	9.65x10 ⁻⁴	43			

*SS = Sum of squares; [†]GL = Degrees of freedom; [#]MS = Mean Square

Table 1. Variance analysis to verify the material homogeneity.

Time (days)	Mean	Standard deviation
0	4.0076	0.0003
7	4.0049	0.0002
15	4.0017	0.0004
21	4.0159	0.0007
35	4.0072	0.0003
49	4.0072	0.0003
63	4.0103	0.0012
84	4.0044	0.0013
105	4.0028	0.0007
161	4.0084	0.0010

Table 2 . pH measurement results obtained during the stability test.

	SS*	GL [†]	MS [#]	F	P-value
Regression	7.59x10 ⁻⁷	1	7.59x10 ⁻⁷	0.04059	0.84543
Residual	0.00015	8	1.87x10 ⁻⁵		
Total	0.0015				

*SS = Sum of squares; [†]GL = Degrees of Freedom; [#]MS = Mean square

Table 3. Variance analysis of the residues to verify the stability of the RM.

Once the homogeneity and stability tests were performed and the material considered homogeneous and stable after the statistical analysis of the results, it was possible to estimate an uncertainty for the material based on the combination of three sources of uncertainty: one obtained from the characterization method, which was the primary pH measurement; a second one coming from the homogeneity evaluation and the third, resulted from the stability analysis. Table 4 shows the uncertainty budget of the candidate for CRM of pH 4.00. The uncertainty declared in the certificate is based on the combined uncertainty multiplied by the coverage factor, $k=2$, to a confidence level of 95% [4]. Due to the study performed, the property value for the CRM of potassium hydrogen phthalate buffer was determined as being 4.007 ± 0.022 , at 25.0 °C, for a shelf life of twelve months.

IV. Discussion

Some statistical tests were used to evaluate the results from the homogeneity and stability tests of the RM to be certified. The variance analysis (ANOVA) and Cochran test were used to verify the homogeneity of the variances. With the Grubbs test it was possible to accept the data and the analysis of residues was a tool to qualify the stability of the batch [8].

The homogeneity test is important to access the physical and chemical properties of the material. It can be demonstrated by the homogeneity of the group of bottles and also the homogeneity inside each bottle. The

Estimate	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensibility coefficient c_i	Contribution $u(y_i)$
Homogeneity	0.0028	1	0.0028
Stability	0.0103	1	0.0103
Characterization	0.0038	1	0.0038
Combined uncertainty			0.011
Expanded uncertainty			0.022 ($k=2$; 95%)

Table 4 – Uncertainty budget for a candidate CRM for potassium hydrogen phthalate buffer.

latter is one of the components to be included in the estimation of the uncertainty of the RM.

The stability may be defined as the capability of a material to maintain a certain property between specific boundaries for a certain time, when stored in specific conditions [9]. Thus, the stability test aims to investigate if there is repeatability in the property determination as function of time. Such investigation may be performed applying a variance analysis in partnership with a residues analysis. By the variance analysis (Table 3), it is evaluated if the linear regression of the values presents any tendency, observing the slope. As there was not a significant change in this parameter, the material was considered stable. Figure 4 presents graphically the residues distribution, where it

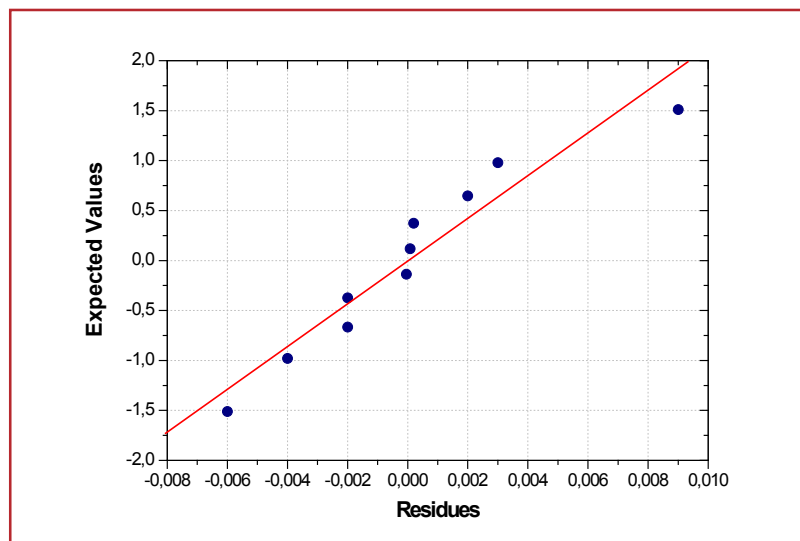


Figure 4 – Expected values and residues obtained during the stability test.

is possible to assert that the residues are randomly distributed. This fact support that the material may be considered stable.

In the stability studies, the regression line showed a value of the intercept of 4.007 and for the slope of minus 5.7×10^{-6} ; the standard error of the intercept of the regression line obtained was 2.83×10^{-5} /day which confirm the stability of the material. These results will be necessary to determine the uncertainty of the CRM stability.

According to ISO Guide 35, the combined uncertainty of the CRM is made up from three contributions: the uncertainty related to the homogeneity studies, to the stability and to the characterization. The following uncertainty values were obtained in this work: for homogeneity, $u_H = 0.0028$; for 1 year stability, $u_S = 2.83 \times 10^{-5} \times 365 = 0.0103295$; and for characterization, 0.0038. Therefore, the combined uncertainty obtained for the CRM studied was 0.011, and so the expanded uncertainty with $k = 2$ for 95% of confidence was 0.022.

V. Conclusions

Certified Reference Materials (CRM) are unquestionably important to guarantee the correct measurement of a quantity. Depending on the declared uncertainty of the CRM, it may considerably contribute to the combined uncertainty, thus turning the CRM into a major source of uncertainty in a measurement process. Concerning the chemical metrology area CRM have also gained great

attention. In this area, when a Reference Material (RM) is intended to be certified, a conscious experimental study must be conducted prior to the composition of the certificate, mainly because the material is usually an aqueous solution and its properties must be conserved for a certain time. This paper presented the steps that are important to follow in the certification of a RM. It is discussed the case of a RM for pH measurement, a work done at the Chemical Metrology Division of INMETRO, The National Metrology Institute of Brazil. In order to certify the material, it was studied its homogeneity, stability and it was characterized by the pH primary measurement system of Inmetro. Some statistical tools were used in the homogeneity and stability studies, like the analyses of variance (ANOVA), Cochran and Grubbs tests and the residual analyses. After the tests, the material was considered homogeneous and stable and the certified value obtained was 4.007 ± 0.022 ($k = 2$, to a confidence level of 95%) at 25.0 oC with an expiration time of one year. The studies concerning RM continue at INMETRO and doing so, the NMI aims to establish a traceability chain in the country to guarantee the reliability of pH measurements carried out by national laboratories.

VI. Acknowledgments

To CNPq for granted a scholarship to three of the researchers.

VII. References

- [1] ISO Guide 35, "Reference materials – General and statistical principles for certification", ISO, 2006.
- [2] V. Souza, I. C. S. Fraga, M. A. Getrouw, P. P. Borges, "Implantação do Sistema Primário de Medição de pH na Divisão de Metrologia Química do INMETRO." CD do Metrologia-2003 – Metrologia para a Vida, Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM), Recife, 2003.
- [3] J. C. Damasceno, et al., "Estimation of primary pH measurement uncertainty using Monte Carlo simulation". Metrologia, v. 43, pp. 306-310, 2006.
- [4] R. P. Buck, et al., "Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002)", Pure Appl. Chem., v. 76, nº 11, pp. 2169-2200, 2002.
- [5] P. Spitzer, B. Werner, "Improved reliability of pH measurements" in Importance of traceable pH measurements in Science and Technology, 166th PTB-Seminar. PTB-ThEx-25, (Braunschweig), pp. 5–15, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2001.
- [6] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira – ABNT / Inmetro. SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [7] ISO 5725 - 1 e 2, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", 1994.
- [8] Souza, N. B. C., "Certificação de Material de Referência para Medição de pH 4,005 a 25 °C", Monografia do Curso Técnico em Metrologia – Inmetro/SEE-RJ/CECO, Duque de Caxias, 2005.
- [9] ISO Guia 30, "Termos e definições relacionados a material de referência", ABNT, 2000.

PRUEBAS DE APTITUD PARA LA EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN SUELO

Evangelina Camacho Frías^(a), Marco Antonio Ávila Calderón^(a), Melina Pérez Urquiza^(a), Yoshito Mitani Nakanishi^(a)
Arturo Romero Soriano^(b), Anastasio Carranza García^(b)

^(a) Centro Nacional de Metrología (CENAM)
Km. 4.5 Carretera a los Cués, El Marqués, Querétaro.
<http://www.cenam.mx>

^(b) Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA)
Camino al Ajusco No. 200, 5° piso ala norte,
Col Jardines de la Montaña, Delegación Tlalpan. México 14210, D.F.
<http://www.profepa.gob.mx/>

Resumen. Se realizó una prueba de aptitud con la participación de 14 laboratorios analíticos mexicanos, convocados por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), para cuantificar seis hidrocarburos poliaromáticos en suelo y así determinar su capacidad de medición. Estos analitos fueron: Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3,c,d]pireno y Dibenzo[a,h]antraceno. Para la cuantificación de estos analitos, los laboratorios participantes se basaron en la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT-SS-2003, usando para la extracción Soxhlet, o ultrasonido, y para la cuantificación cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/EM) o cromatografía de líquidos de alta eficiencia/arreglo de diodos (CLAE/DAD). Tomando como base los valores certificados de concentraciones reportados por el CENAM, se hizo una comparación de los resultados calculando el error cuadrático medio (ECM) y de esta manera determinar la capacidad de medición de cada laboratorio participante.

Palabras claves. Pruebas de aptitud, hidrocarburos poliaromáticos, suelo

PERFORMANCE TESTING FOR THE EXTRACTION AND CUANTIFICACION IN SOIL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

Abstract. A proficiency test was made with the participation of 14 Mexican analytical laboratories that were called by the Mexican Federal Office for Environmental Protection (PROFEPA), to quantify six polycyclic aromatic hydrocarbons and evaluate the measurement capability of the different laboratories. Those compounds were: Benzo[a]anthracene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3,c,d]pyrene and Dibenzo[a,h]anthracene. For the quantification of these solutes, the participant laboratories were based on the official Mexican standard NOM-138-SEMARNAT-SS-2003 by using the Soxhlet extraction or ultrasound extraction. The quantification was performed by using gas chromatography/spectrometry of masses (GC/MS) or High performance liquid chromatography (HPLC/DAD). By using certified concentrations of the analytes of interest, reported by the CENAM, a comparison was done with the laboratory results, calculating the mean square error and thus determining the capability of measurement of each participant laboratory.

Keywords. Proficiency testing, polycyclic aromatic hydrocarbons, soil

I. Introducción

Actualmente, los laboratorios dedicados a análisis ambientales, necesitan demostrar capacidad técnica de medición con los métodos que utilizan.

Como parte de los criterios de evaluación y con el fin que los laboratorios interesados puedan generar y contar con la evidencia de su capacidad técnica de medición, el CENAM y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), organizaron una prueba de aptitud para la medición de hidrocarburos poliaromáticos conforme a la Norma Oficial Mexicana "NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 *“Límites máximos permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación”*". Cabe mencionar, que los laboratorios deben acreditar y aprobar su método de análisis para generar resultados que formen parte de cualquier proceso de gestión ambiental referente a dicha Norma.

II. Muestras

Cada laboratorio participante recibió dos muestras diferentes: una con los 6 hidrocarburos a medir en una matriz de tolueno (se enviaron dos ampollitas) y otra muestra de suelo conteniendo los 6 hidrocarburos poli aromáticos de interés (una sola muestra).

Con la finalidad de evitar sesgos debidos a posible comunicación entre los participantes, se enviaron dos lotes distintos con diferentes concentraciones cada uno.

Cada participante realizó las mediciones por triplicado, y el valor obtenido en cada medición se reportó según el formato establecido en el protocolo vía electrónica en la página web del CENAM. Por otro lado, se pidió a los laboratorios que reportaran el valor de incertidumbre estimada para sus resultados.

II.1. Competencia de los laboratorios

La competencia de los laboratorios se analizó en tres aspectos:

- Habilidad para estimar la incertidumbre de sus mediciones.
- Evaluación de la incertidumbre comparada con la incertidumbre del CENAM.
- Habilidad respecto a la complejidad de medición y/o cuantificación del analito.

Para evaluar la habilidad para estimar la incertidumbre de la medición, se comparó el valor de incertidumbre reportado por el laboratorio con el Error Cuadrático Medio (ECM).

Para conocer el ECM de cada laboratorio, se combinó la contribución del sesgo (medida del error sistemático) con

la contribución de la varianza (medida del error aleatorio), representando así la variabilidad conjunta debida tanto a la precisión como a la exactitud. Mientras menor es el ECM, el laboratorio demuestra menor variabilidad y menor sesgo asociados a su proceso de medición. Considerando que el ECM es como un estimador de la incertidumbre de cada medición, y tomando en cuenta el valor de referencia certificado trazable al SI (Sistema Internacional de Unidades), se compara directamente el valor estimado de ECM para cada laboratorio con su incertidumbre reportada, evaluando así la habilidad y conocimiento de su método de medición y estimación de sus fuentes de incertidumbre.

Por otro lado, se estableció un criterio de competencia en base a la experiencia del CENAM en comparaciones de laboratorio internacionales, en las que se midieron analitos de la misma naturaleza, comparando los resultados directamente con la incertidumbre del CENAM, por medio del Error Cuadrático Medio Relativo (ECMR). Se consideró para todos los analitos en matriz natural $n = 6$ como límite para considerarlo apto y si los resultados tuvieron un $n \leq 3$ se consideraron comparables con la competencia del CENAM.

Para muestras sintéticas, como el valor de incertidumbre reportado por el CENAM es más pequeño, se consideró una $n = 10$ como límite para considerarlo apto.

$$ECM_{\text{laboratorio}} \leq ECM_{\text{CENAM}} = 6U \text{ matriz natural} \quad Ec/1/$$

$$ECM_{\text{laboratorio}} \leq ECM_{\text{CENAM}} = 10U \text{ mat. sintética} \quad Ec/2/$$

Así, para cada uno de los analitos de cada laboratorio, se calculó el promedio, el sesgo, la desviación estándar, el error cuadrático medio y el error cuadrático medio relativo.

III. Resultados

Participaron en esta prueba de aptitud catorce laboratorios, doce de los cuales utilizaron como técnica de medición la cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas; los otros dos laboratorios utilizaron la cromatografía de líquidos de alta resolución. Once hicieron la cuantificación por curva de calibración con estándar interno y tres por curva de calibración con estándar externo. Con respecto a la extracción, nueve laboratorios extrajeron basándose en el método EPA 3550 (por sonicación), cuatro extrajeron por el método EPA 3540 (Soxhlet), utilizando como disolventes de extracción cloruro de metileno y acetona; y un laboratorio extrajo simplemente con agitación mecánica con disolvente.

A continuación, se presentan los resultados en una gráfica en donde se compara cada laboratorio por medio del error cuadrático medio relativo (ECMR), donde se identifica $n=6$ con un arco en línea negra y se presenta la n de los laboratorios con línea interrumpida.

En la tabla 1 se presentan los valores de n de todos los laboratorios para cada analito.

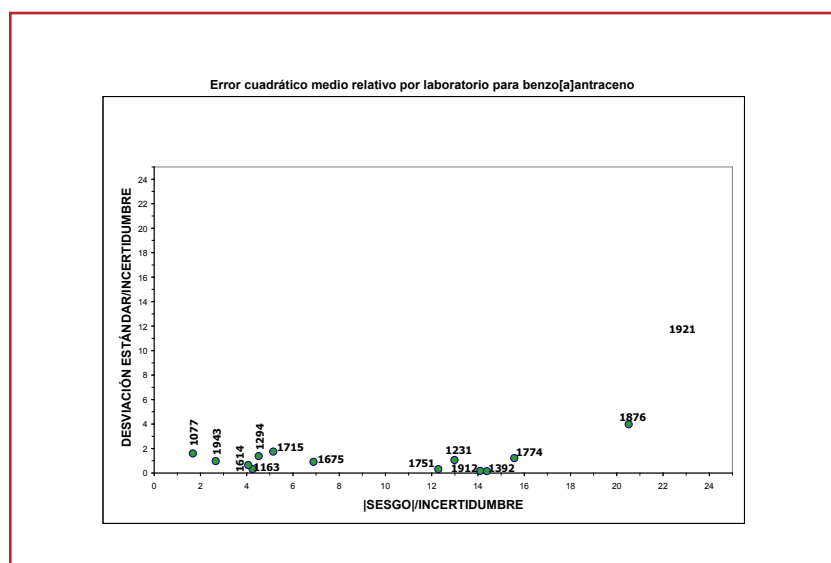


Figura 1. Error cuadrático medio para los resultados de benzo[α]antraceno en suelo.

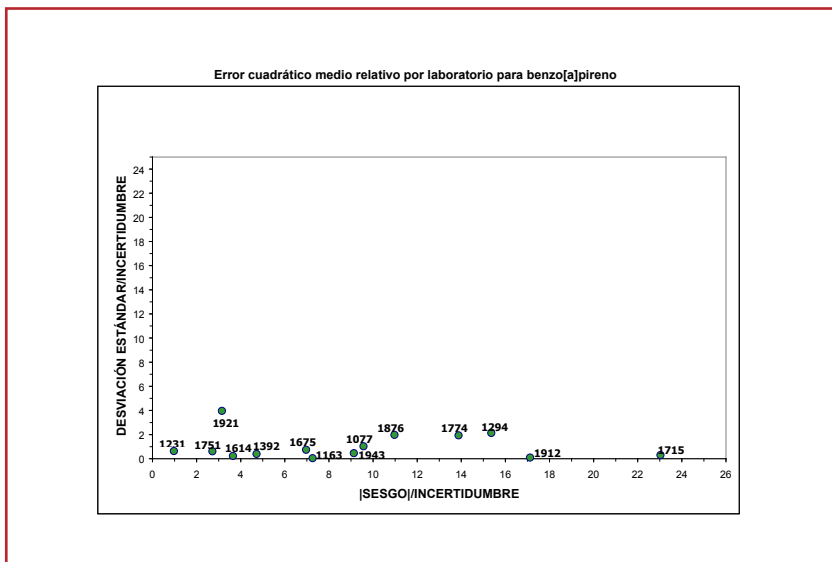


Figura 2. Error cuadrático medio para los resultados de benzo[α]pireno en suelo.

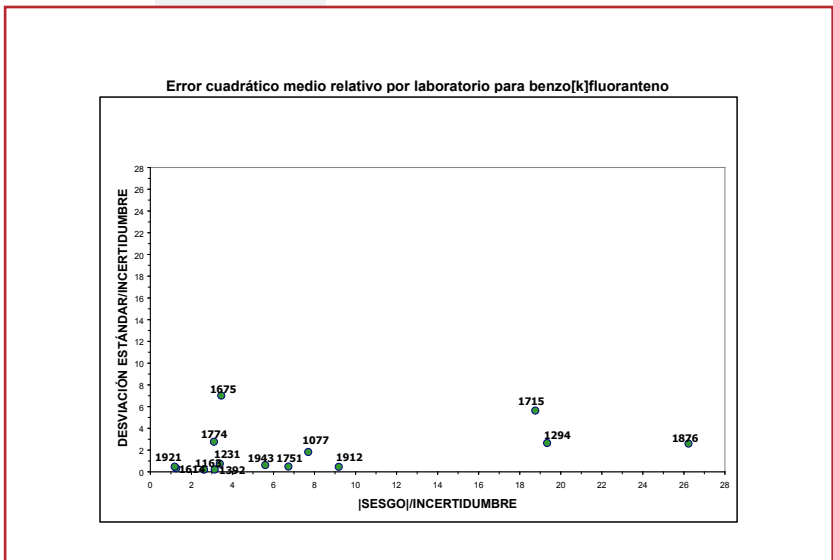


Figura 3. Error cuadrático medio para los resultados de benzo[k]fluoranteno en suelo.

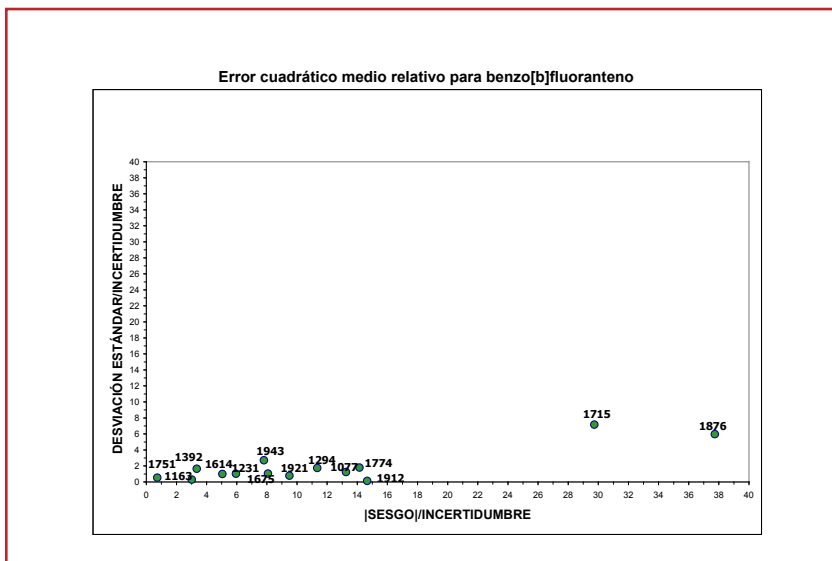


Figura 4. Error cuadrático medio para los resultados de benzo[b]fluoranteno en suelo.

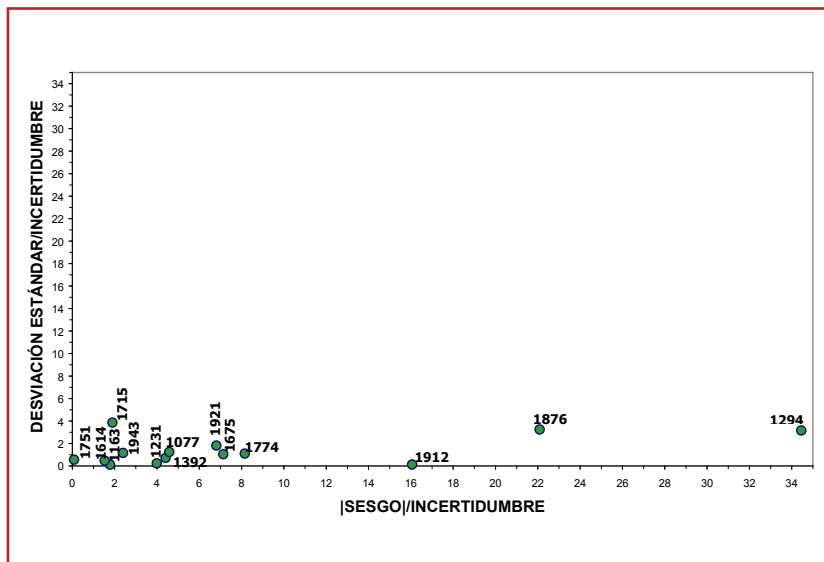


Figura 5. Error cuadrático medio para los resultados de [1,2,3,c,d]pireno en suelo.

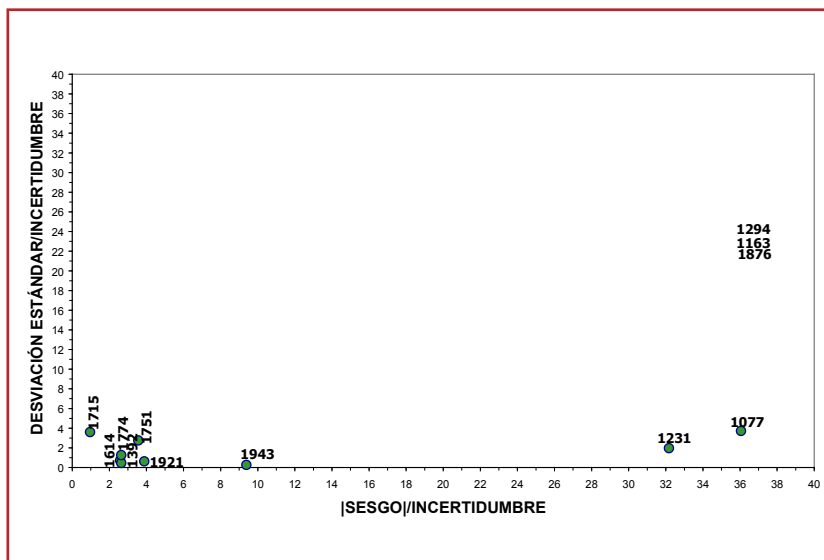


Figura 6. Error cuadrático medio para los resultados de dibenzo[g,h,i]antraceno en suelo.

	Error cuadrático medio relativo (n)													
Código de Laboratorio	1077	1163	1231	1294	1392	1614	1675	1715	1751	1774	1876	1912	1921	1943
Analito	Disolución													
Benzo[α]antraceno	27	4	3	34	2	14	18	24	6	18	9	2	8	2
Benzo[α]pireno	10	7	4	56	6	14	7	25	12	21	26	14	20	24
Benzo[β]fluoranteno	40	8	4	54	10	5	12	49	3	19	20	7	12	14
Benzo[k]fluoranteno	22	11	5	24	3	3	10	19	4	16	17	8	8	15
Dibenzo[a,h]antraceno	33	2	23	36	4	5	15	12	5	7	29	12	25	3
Indeno[1,2,3,cd]pireno	13	2	27	41	8	4	10	5	1	8	29	14	10	20
	Suelo													
Benzo[α]antraceno	2	4	13	5	14	4	7	5	12	16	21	14	127	3
Benzo[α]pireno	10	7	1	16	5	4	7	23	3	14	11	17	5	9
Benzo[β]fluoranteno	13	3	6	11	4	5	8	31	1	19	38	15	10	8
Benzo[k]fluoranteno	8	3	3	20	3	1	8	20	7	4	26	9	1	6
Dibenzo[a,h]antraceno	36	49	32	73	3	3	ND	4	4	3	160	ND	4	9
Indeno[1,2,3,cd]pireno	5	2	4	35	4	2	7	4	1	8	22	16	7	3

Tabla 1. Error cuadrático medio de los laboratorios para cada analito.

IV. Discusión

Como se puede observar, el laboratorio 1163 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 5 analitos en matriz sintética y en 4 analitos con $n < 6$ en matriz natural; el laboratorio 1231 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 4 analitos en matriz sintética y también en 4 analitos de $n < 6$ en matriz natural; el laboratorio 1392 presenta competencia analítica de $n < 10$ en los 6 analitos en matriz sintética y $n < 6$ en 5 analitos en matriz natural; el laboratorio 1614 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 4 analitos en matriz sintética y $n < 6$ para todos los analitos en matriz natural y; el laboratorio 1751 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 5 analitos en matriz sintética y de $n < 6$ para cuatro analitos, en matriz natural.

Los resultados del laboratorio 1675 son muy consistentes, sin dejar de considerar la mejora continua de sus mediciones.

Los resultados globales del laboratorio 1943 también son consistentes, sin embargo necesita mejorar su desempeño en algunos analitos.

Habiendo obtenido, en general, buenos resultados el laboratorio 1921 deberá identificar las fuentes de sesgo para algunos de los mensurandos de interés.

A pesar que lograron obtener buenos resultados para algunos de los analitos de interés, el desempeño general de los laboratorios 1774 y 1912 no fueron satisfactorios.

A los laboratorios 1077, 1294, 1715 y 1876 se les exhorta a que revisen sus procesos de medición y/o cuantificación, para mejorar su desempeño analítico de medición.

V. Conclusiones

Mediante el uso del ECMR se observa claramente la capacidad de medición de los laboratorios. Los laboratorios aprobados, de acuerdo con el criterio de aceptación establecido por la PROFEPA, fueron el 1163, 1231, 1392, 1614 y 1751.

La mayoría de los laboratorios deberán procurar eliminar el sesgo: Algunas de las posibles causas del sesgo se pueden atribuir a la toma inadecuada de los intervalos de las curvas de calibración, por lo que se recomienda, revisar los intervalos a los que trabajaron para evitar extrapolar los valores.

Otra tarea urgente es la de establecer un procedimiento adecuado para la estimación de la incertidumbre de medición. Algunos de los laboratorios presentan incertidumbres inconsistentes a sus desviaciones estándar, en algunos casos sobreestimadas y, en otros casos, subestimadas. Se recomienda revisar sus fuentes de incertidumbre para evitar inconsistencias.

VI. Referencias

- [1] Norma Oficial Mexicana "NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 Límites máximos permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación"
- [2] EPA Method 3550B. Ultrasonic extraction. December, 1996. <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3550b.pdf>> Fecha de consulta: 24 de mayo de 2006.
- [3] EPA Method 3540C. SOXHLET EXTRACTION. December, 1996. <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3540c.pdf>> Fecha de consulta: 24 de mayo de 2006.

COMPARACIÓN INTERLABORATORIOS. RESULTADOS DEL TERCER EJERCICIO INTERLABORATORIO ORGANIZADO POR CENMA

Manuel A. Leiva-Guzmán^(a,b), Marly López C.^(a), Sandra Morales H.^(a) y Rocio Castro^(a)

(a) Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA),
Avenida Larraín 9975, La Reina, Santiago, Chile.
<http://www.materialesdereferencia.cl>
<http://www.cenma.cl/>

(b) Centro de Química Ambiental,
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile
Casilla 653, Santiago, Chile.
<http://www.ciencias.uchile.cl>

Resumen. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para el Tercer Ejercicio Interlaboratorios (PP03-2005) organizado por CENMA en el marco del proyecto INNOVA CHILE "Establecimiento de un Laboratorio de Referencia para Mediciones Químico Ambientales en CENMA" y bajo las directrices de la norma ILAC G13: "Lineamientos para los Requisitos de Competencia de los Proveedores de Esquemas de Ensayos de Aptitud". En este ejercicio participaron quince laboratorios, los que evaluaron muestras preparadas con una matriz real (agua de río), obteniendo los valores de concentración en preparaciones de nutrientes y metales. Los resultados indican que los laboratorios presentan un diferente grado de conformidad con los requisitos establecidos. El informe completo de este ejercicio puede ser solicitado a los autores.

Palabras Clave. Pruebas de aptitud, intercomparación, cota-z.

INTELABORATORY COMPARISONS. RESULTS OF THE THIRD INTERLABORATORY EXERCISE DEVELOPED BY CENMA

Abstract. In this work we show the results that were obtained from the Third Interlaboratory Exercise (PP03-2005) organized by CENMA with the support of the INNOVA-CHILE Project entitled "Establishment of the Reference Laboratory for Environmental Chemical Measurements in CENMA" and under directrices of guide ILAC-G13: "Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes". In this exercise, fifteen laboratories participated and evaluated samples prepared with a real matrix (water of river), obtaining the values of concentration in preparations of nutrients and metals. The results indicate that the laboratories display a different degree of conformity to the established requirements. The complete report in Spanish is available upon request

Keywords. Proficiency testing, laboratories intercomparisons, z-score.

I. Introducción

El presente trabajo resume los resultados obtenidos por los laboratorios chilenos participantes en el Tercer Ejercicio Interlaboratorios, PP03-2005, organizado por el Laboratorio de Química y Referencia Medioambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA).

En este ejercicio se contó con la participación de quince laboratorios nacionales, tanto privados como públicos. Cada laboratorio fue identificado con código único de modo de resguardar la confidencialidad de este proceso. Se evaluaron los parámetros de Nitrógeno Amoniacal, Nitrato, Fósforo total, Ortofosfatos, Demanda Química de Oxígeno, pH, Conductividad, Cloruros, Sulfatos, Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc en muestras preparadas en una matriz real de agua de río.

Esta actividad fue organizada por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) en el marco del proyecto FDI-CORFO: "Establecimiento de un Laboratorio de Referencia para Mediciones Químico Ambientales en CENMA" que cuenta con la participación de las siguientes instituciones asociadas: Instituto Nacional de Normalización (INN); Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN); Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) y los Laboratorios: ALS Environmental-CHILE (ALS); Análisis Ambientales S.A. (ANAM) e HIDROLAB.

II. Objetivos

El objetivo principal, del ejercicio PP03-2005, fue asignar un valor a los materiales de referencia preparados en el Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental (LQRMA) de CENMA.

Así mismo, como objetivos específicos, se evaluó el proceso de gestión, preparación y envío de muestras para el desarrollo de ejercicios interlaboratorios, y la aplicación de un modelo de evaluación de los resultados de cada laboratorio, considerando parámetros cuantitativos, internacionalmente aceptados.

III. Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas en el Laboratorio de Materiales de Referencia (LMR) del LQRMA de CENMA a partir de una matriz de agua de río, extraída del Embalse el Yeso ubicado en el Cajón del Maipo en la Región Metropolitana.

Los valores base de la matriz, la estabilidad y homogeneidad de las muestras fueron determinados mediante análisis químicos realizados en el Laboratorio de Química (LQ) del LQRMA de CENMA.

Las muestras fueron preparadas enriqueciendo la matriz de agua de río con estándares, en el caso de metales, y con las sales respectivas, para el resto de los parámetros, para así obtener concentraciones previamente definidas.

Se prepararon y enviaron a los laboratorios, un máximo de seis sets de cuatro muestras. Cada una de las cuales fueron acompañadas por la siguiente documentación: (i) Instrucciones a los participantes, (ii) Planilla de resultados y (iii) Lista de Verificación.

A cada laboratorio se le solicitó, en primera instancia, definir los parámetros en los que desearía participar, para lo que se utilizó un formulario de participación.

Las muestras fueron enviadas con fecha 21 de Noviembre de 2005 por el LQRMA. Participaron un total de 15 laboratorios de los cuales 13 reportaron resultados con fecha 20 de Diciembre de 2005.

Cada laboratorio reportó los resultados de acuerdo a la metodología de rutina empleada. Esta información fue omitida en el presente trabajo de modo de mantener los criterios de confidencialidad.

IV. Evaluación de resultados y análisis estadístico

El valor esperado para cada parámetro se obtiene a partir de la mediana de las observaciones, y toda vez que se realizó una prueba de rechazo de valores extremos o sesgados; según la prueba de Dixon.

La prueba de Dixon se usa en un número pequeño de observaciones (menor a 26) y detecta elementos que se encuentren sesgados o que son extremos. Esencialmente, esta prueba estadística considera el cálculo del cociente entre la variación relativa de la observación más extrema, con la observación del valor más alto que le sigue y el rango de las observaciones, procedimiento que se realiza tanto para la cota superior como la inferior. El resultado obtenido del cociente se compara con el valor crítico de Dixon para un criterio de confianza del 95%. De este modo si el valor calculado es mayor que el crítico, se está en presencia de un dato sesgado o extremo.

Para aplicar la prueba de Dixon se requiere de un número de observaciones igual o mayor a 10. En el caso que las observaciones sean menores a 10 se utiliza como valor esperado el valor de preparación.

El número de decimales asignado al valor esperado proviene de la aplicación de la estadística, y está determinado por el redondeo máximo de la desviación estándar dividida por 10.

El desempeño de los laboratorios se evalúa a partir de la cota-z [8]. Para el cálculo de la cota-z se emplea la siguiente ecuación:

$$\text{cota-z} = \frac{X - VA}{EA} \quad \text{Ec/1/}$$

donde, X es el resultado informado por el laboratorio; VA es el Valor Esperado y EA es la diferencia esperada.

De este modo, la cota-z expresa la desviación de un resultado respecto del valor esperado. Es así, que un elevado valor absoluto de cota-z indicará una mayor desviación del resultado de un laboratorio respecto del valor esperado para una muestra. El resultado obtenido, para la cota-z, se redondea a un decimal para el reporte.

El coeficiente de variación relativo (CV) para cada parámetro es utilizado para obtener la diferencia esperada (EA) de acuerdo a:

$$EA = VA \times CV \quad \text{Ec/2/}$$

El coeficiente de variación relativo (CV) utilizado para cada parámetro se presenta en la tabla 1.

Para indicar la satisfacción de un resultado para una muestra se emplea el valor obtenido de la cota-z, sin tener en cuenta el redondeo, para ello se transforman los valores obtenidos de cota-z a un número entero positivo de acuerdo a lo indicado en la Tabla 2.

Luego de la asignación del puntaje es posible establecer un puntaje porcentual (%Ptje) para cada parámetro mediante la Ec /3/.

Parámetro	Unidades	CV
Nitrógeno Amoniacal	mg-N/L	10%
Nitrato	mg-N/L	10%
Fósforo total	mg-P/L	10%
Ortofósforo	mg-P/L	10%
DQO	mg-O ₂ /L	10%
pH	Unidades de pH	Variable‡
Conductividad	μΩ/cm	10%
Cloruro	mg-N/L	10%
Sulfato	mg-N/L	5%
Metales	mg-N/L	10%

‡ Se considera que la variación esperada es de 0,1 unidades de pH, por lo cual el CV puede ser calculado a partir del VA obtenido y la Ec/2/.

Tabla 1. Coeficiente de variación relativo (CV) por parámetro.

Finalmente, se asigna como puntaje (Ptje) o puntaje porcentual (%Ptje) un valor de "0*" si un parámetro se encuentra incompleto o que no haya sido reportado. El asterisco (*) permite indicar que el laboratorio no proporcionó resultados o no participó del parámetro, o grupo de parámetros en cuestión [8].

$$\%Ptje = \frac{\sum \text{Puntaje por muestra para un parámetro}}{\text{Número de muestras del parámetro}} \times \frac{100}{5} \quad \text{Ec/3/}$$

Cota-z	Puntaje (Pje)
$ cota - z \leq 1$	5
$1 < cota - z \leq 2$	4
$2 < cota - z \leq 3$	3
$3 < cota - z $	0

Tabla 2. Puntaje (Ptje) en función del valor de cota-z.

V. Resultados

Se analizó para cada parámetro el conjunto de resultados informados por los laboratorios, y para cada uno de los parámetros se elaboraron las cartas control. Como ejemplo presentamos los resultados para el Plomo (Tabla 3.) junto a su carta control (Figura 1).

El análisis considera los resultados reportados por cada laboratorio; el valor esperado (VA), el valor obtenido al aplicar la estadística según corresponda; la diferencia esperada (EA); el coeficiente de variación relativo (CV) calculado y el valor de preparación (VP). Así mismo, se presenta los resultados obtenidos para la cota-z obtenida; el puntaje (Ptje) para cada muestra y finalmente, el puntaje porcentual (%Ptje)

para las cuatro muestras evaluadas para un parámetro.

En las cartas control se presentan los valores reportados por cada laboratorio y el valor esperado (VA), ordenados de menor a mayor, junto a los límites de control que son: el valor esperado, más y menos dos y tres veces la diferencia esperada, es decir $VA \pm 2EA$ y $VA \pm 3EA$ respectivamente.

Finalmente se realizó un análisis global de los resultados obtenidos por todos los laboratorios en términos de la conformidad de los resultados obtenidos, con los criterios planteados para el puntaje porcentual en el modelo de evaluación propuesto en este ejercicio de intercomparación.

ID Laboratorio	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			Muestra 4			%Ptje
	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	
10	0,91	0,0	5	0,56	-0,4	5	0,19	0,0	5	0,26	-1,0	4	95
15	0,940	0,3	5	0,633	0,9	5	0,230	2,1	3	0,320	1,1	4	85
25	0,953	0,5	5	0,617	0,6	5	0,189	-0,1	5	0,284	-0,2	5	100
30	0,8745	-0,4	5	0,5820	0,0	5	0,1929	0,2	5	0,2948	0,2	5	100
35	0,831	-0,9	5	0,533	-0,8	5	0,168	-1,2	4	0,274	-0,5	5	95
40	1,02	1,2	4	0,661	1,4	4	0,226	1,9	4	0,302	0,4	5	85
45	0,859	-0,6	5	0,529	-0,9	5	0,159	-1,6	4	0,250	-1,3	4	90
50	0,9	-0,1	5	0,6	0,3	5	0,2	0,5	5	0,3	0,4	5	100
55	0,92	0,1	5	0,59	0,1	5	0,21	1,1	4	0,31	0,7	5	95
60	0,86	-0,5	5	0,54	-0,7	5	0,18	-0,5	5	0,25	-1,3	4	95
65	0,92	0,1	5	0,54	-0,7	5	0,19	0,0	5	0,28	-0,3	5	100
70	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
75	0,99	0,9	5	0,67	1,5	4	0,29	5,3	0	0,37	2,8	3	60
80	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
85	0,86	-0,5	5	0,54	-0,7	5	0,18	-0,5	5	2,8	86,9	0	75
VA	0,91			0,582			0,190			0,289			
EA	0,091			0,0582			0,0190			0,0289			
CV	10			10			10			10			
VP	0,922			0,581			0,200			0,290			
#OBS	13			13			13			13			
#R	0			0			0			1			

Tabla 3. Análisis de resultados de la PP03-2005 para el parámetro de Plomo (mg/L)

0* : No informa
VA : Valor de esperado
EA : Diferencia esperada
CV : Coeficiente de variación relativo
VP : Valor de preparación
#OBS : Número de resultados reportados
#R : Número de resultados rechazados

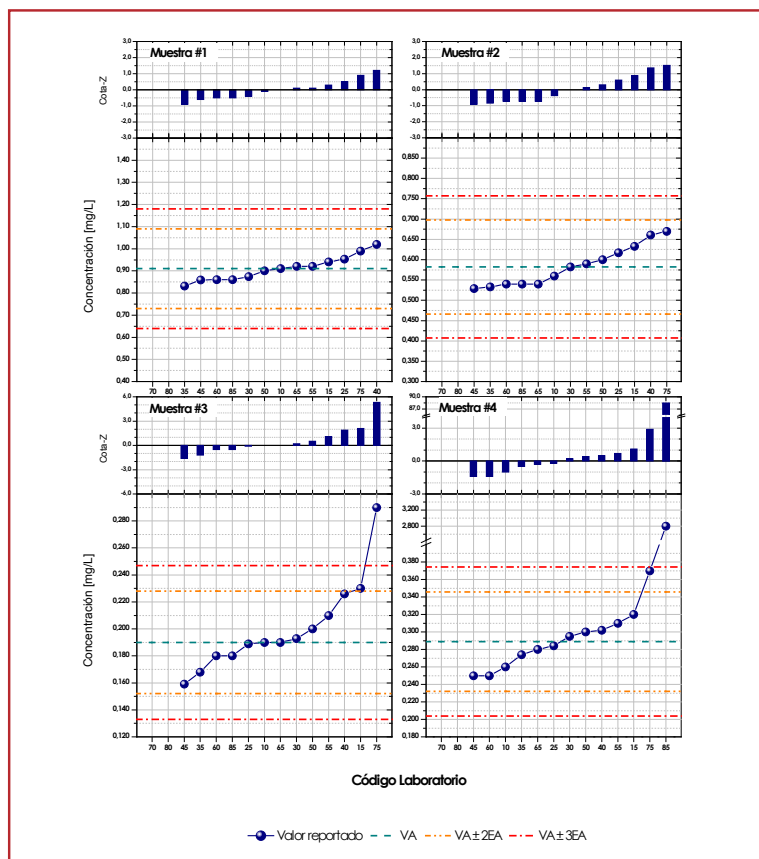


Figura 1. Carta control de los resultados reportados por los laboratorios para Plomo. Valor esperado (VA), ordenados de menor a mayor, junto a los límites de control esto es, el valor esperado más y menos dos y tres veces la diferencia esperada, es decir, $VA \pm 2EA$ y $VA \pm 3EA$ respectivamente.

ID Laboratorio	Muestra 1			Muestra 1			Muestra 3			Muestra 4			%Ptje
	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	Resultado	Cota-z	Ptje	
10	101	0,8	5	122	0,5	5	235	0,0	5	348	-1,2	4	95
15	89	-1,6	4	113	-1,0	4	226	-0,8	5	356	-0,8	5	90
20	86	-2,3	3	111	-1,3	4	205	-2,6	3	371	0,1	5	75
25	86,1	-2,2	3	110,5	-1,4	4	169,0	-5,6	0	363,5	-0,4	5	60
35	31,2	-13,6	0	107	-2,0	3	206	-2,5	3	150	-11,9	0	30
40	88,0	-1,9	4	113,1	-1,0	5	219,8	-1,3	4	347,8	-1,2	4	85
45	89,62	-1,5	4	115,71	-0,6	5	208,32	-2,3	3	279,9	-4,9	0	60
50	172	15,5	0	185	11,1	0	312	6,6	0	439	3,7	0	0
55	97,1	0,0	5	121	0,3	5	238	0,3	5	383	0,7	5	100
60	97	0,0	5	128	1,5	4	238	0,3	5	380	0,5	5	95
65	98,37	0,3	5	122,12	0,5	5	244,93	0,8	5	413,8	2,4	3	90
70	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
75	118	4,3	0	148	4,9	0	252	1,4	4	393	1,2	4	40
80	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
85	97	0,0	5	119	0,0	5	236	0,1	5	391	1,1	4	95
VA	97			119			235			370			
EA	4,9			5,95			11,8			18,5			
CV	5			5			5			5			
VP	93			117			229			371			
#OBS	13			13			13			13			
#R	0			0			0			0			

0* : No informa
 VA : Valor de esperado
 EA : Diferencia esperada
 CV : Coeficiente de variación relativo
 VP : Valor de preparación
 #OBS : Número de resultados reportados
 #R : Número de resultados rechazados

Tabla 4. Análisis de resultados de la PP03-2005 para el parámetro de Sulfato (mg/L)

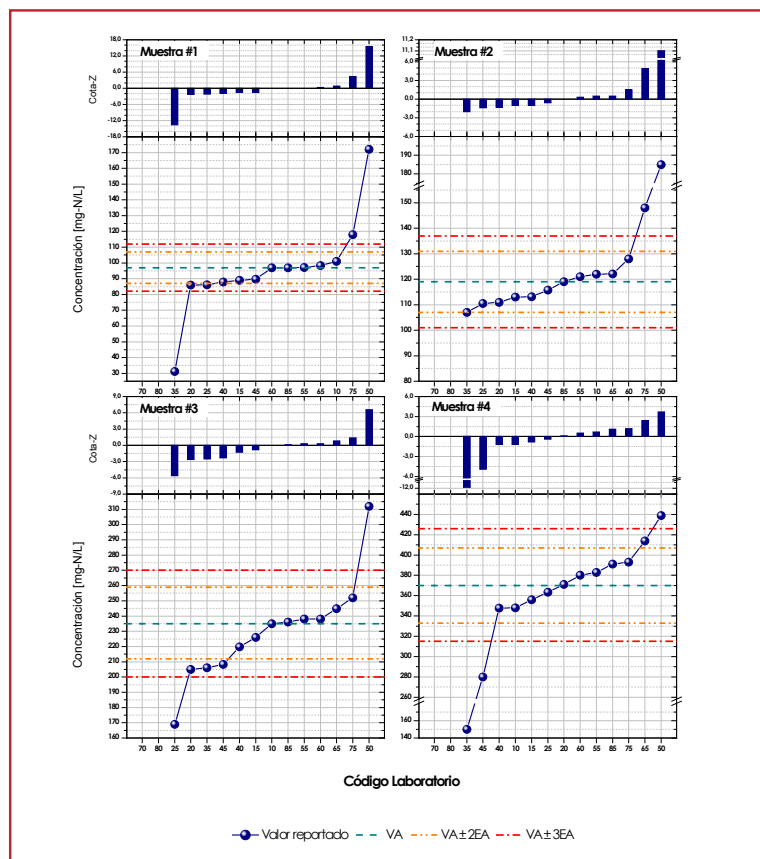


Figura 2. Carta control de los resultados reportados por los laboratorios para sulfato. Valor esperado (VA), ordenados de menor a mayor, junto a los límites de control esto es, el valor esperado más y menos dos y tres veces la diferencia esperada, es decir, $VA \pm 2EA$ y $VA \pm 3EA$ respectivamente

V. Conclusiones

Los criterios que se consideraron para evaluar estos resultados analíticos fueron: (i) el valor medio obtenido luego de pruebas de rechazo (pruebas de Dixon) y (ii) en orden a las preparaciones efectuadas la comparación del valor de preparación respecto de la mediana obtenida de los resultados de los laboratorios.

Del análisis estadístico para la mayoría de los parámetros se empleó el valor de la mediana como valor esperado. Las excepciones las constituyen los parámetros con un número de observaciones menor a 10, siendo estos correspondientes a las muestras de Ortofosfato.

Las preparaciones de los materiales de referencia, a la luz de los resultados, es adecuada, y se encuentran dentro de los criterios de aceptación establecidos por el LQRMA.

Los valores de cota-z resultan ser mayores en valor absoluto para las concentraciones más bajas, es decir con $|cota - z| > 2$ o puntajes de 0 ó 3. Como ejemplo, se puede mencionar el caso de la muestra número tres tanto del Níquel como del Aluminio.

Los resultados del puntaje porcentual (%Ptje) obtenidos por el laboratorio pueden ser interpretados teniendo en consideración la siguiente calificación:

Para obtener un %Ptje mayor o igual a 80%, es decir, para que el parámetro se encuentre en conformidad al criterio propuesto, se debe obtener un mínimo de 16 puntos por parámetro, lo cual implica que la mayoría de los puntajes obtenidos por muestra, para el parámetro en cuestión, se encuentran entre 5 y 4 o que la cota-z resulta ser menor o igual a dos.

En consideración al puntaje porcentual obtenido por los laboratorios, y a la calificación presentada en la Tabla 4, en el presente ejercicio de intercomparación, podemos indicar del análisis global de los resultados que:

Puntaje (%Ptje)	Calificación
$0 < \%Ptje < 80$	No conforme
$80 \leq \%Ptje \leq 100$	Conforme

Tabla 5. Calificación de la conformidad

- Para los **parámetros de metales** (Tabla 6 y Figura 3) evaluados (Plomo, Zinc, Níquel, Arsénico, Aluminio, Cobre, Cadmio y Cromo) la mayoría de los laboratorios obtuvieron, en general, resultados **en conformidad**, estando un 67% de los laboratorios conformes respecto al valor propuesto de conformidad para el %Ptje. Para este conjunto de parámetros el que obtuvo una evaluación mayor fue el Plomo (85%), mientras que con la menor resultó el Níquel (30%).
- Para los **parámetros de nutrientes** (Tabla 7 y Figura 4) evaluados (Fósforo Total, N-Amoniaco, Nitrato y Ortofosfato) la mayoría de los laboratorios obtuvieron, en general, resultados **no conformes**, ya que se encuentra un 60% de los laboratorios no conformes respecto al valor propuesto de conformidad para el %Ptje. Para este conjunto de parámetros, el que obtuvo una evaluación mayor fue el N-Amoniaco (60%), mientras que con la menor resultó el P_{total} (18%).
- Para el caso de los **parámetros de aniones** (Tabla 8 y Figura 5) evaluados (Cloruro y Sulfato) los laboratorios obtuvieron, en general, resultados **en conformidad**, estando el 77% de los laboratorios conformes respecto al valor propuesto de conformidad para el %Ptje. Para este conjunto de parámetros, el que obtuvo una evaluación mayor fue el Cloruro (100%), mientras que con la menor resultó el Sulfato (54%).

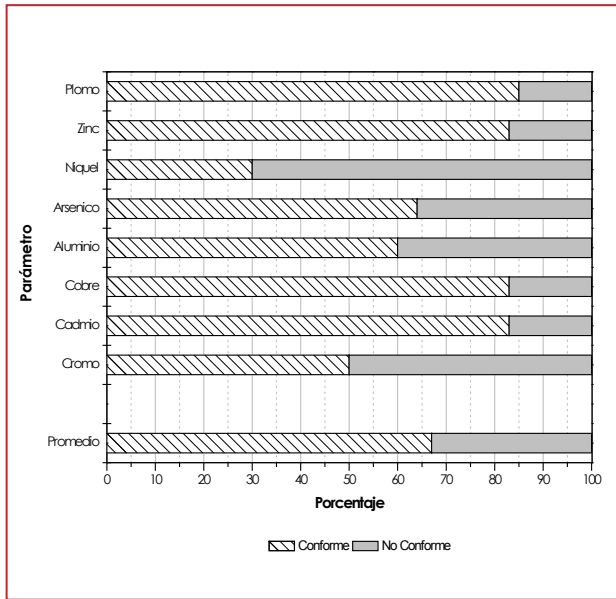


Figura 3. Resultados de puntaje por parámetro y promedio para metales

	P	R	C	NC	%C	%NC
Plomo	15	13	11	2	85	15
Zinc	15	12	10	2	83	17
Níquel	15	10	3	7	30	70
Arsénico	15	11	7	4	64	36
Aluminio	15	10	6	4	60	40
Cobre	15	12	10	2	83	17
Cadmio	15	12	10	2	83	17
Cromo	15	12	6	6	50	50
Promedio	15	12	8	4	67	33

Tabla 6. Análisis de resultados para Metales.

P : Número de laboratorio a los que se envió muestras en el parámetro
 R : Número de laboratorios que reportaron resultados
 C : Número de laboratorios con $100 \geq \%P_{tje} \geq 80\%$
 NC : Número de laboratorios con $80 > \%P_{tje} \geq 0\%$
 %C : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} \geq 80\%$
 %NC : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} < 80\%$

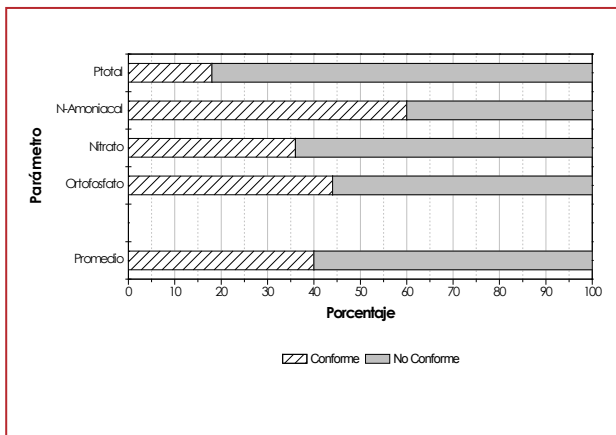


Figura 4. Resultados de puntaje por parámetro y promedio para nutrientes

	P	R	C	NC	%C	%NC
P total	14	11	2	9	18	82
N-Amónico	14	10	6	4	60	40
Nitrato	14	11	4	7	36	64
Ortofosfato	14	9	4	5	44	56
Promedio	14	10	4	6	40	60

Tabla 7. Análisis de resultados para Nutrientes.

P : Número de laboratorio a los que se envió muestras en el parámetro
 R : Número de laboratorios que reportaron resultados
 C : Número de laboratorios con $100 \geq \%P_{tje} \geq 80\%$
 NC : Número de laboratorios con $80 > \%P_{tje} \geq 0\%$
 %C : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} \geq 80\%$
 %NC : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} < 80\%$

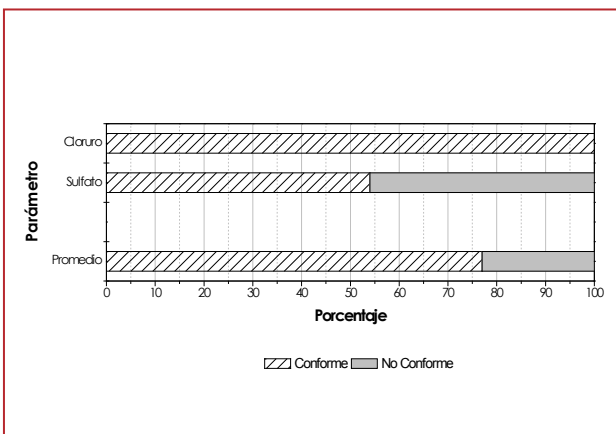


Figura 5. Resultados de puntaje por parámetro y promedio para aniones

	P	R	C	NC	%C	%NC
Cloruro	15	13	13	0	100	0
Sulfato	15	13	7	6	54	46
Promedio	15	13	10	3	77	23

Tabla 8. Análisis de resultados para Aniones.

P : Número de laboratorio a los que se envió muestras
 R : Número de laboratorios que reportaron resultados
 C : Número de laboratorios con $100 \geq \%P_{tje} \geq 80\%$
 NC : Número de laboratorios con $80 > \%P_{tje} \geq 0\%$
 %C : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} \geq 80\%$
 %NC : Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%P_{tje} < 80\%$

	P	R	C	NC	%C	%NC
pH	15	13	10	3	77	23
Conductividad	15	12	10	2	83	17
DQO	13	11	5	6	45	55
Promedio	14	12	8	4	69	31

Tabla 9. Análisis de resultados de parámetros físicoquímicos.

P	: Número de laboratorio a los que se envió muestras
R	: Número de laboratorios que reportaron resultados
C	: Número de laboratorios con $100 \geq \%Ptje \geq 80\%$
NC	: Número de laboratorios con $80 > \%Ptje \geq 0\%$
%C	: Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%Ptje \geq 80\%$
%NC	: Porcentaje de laboratorios que reportaron resultados con $\%Ptje < 80\%$

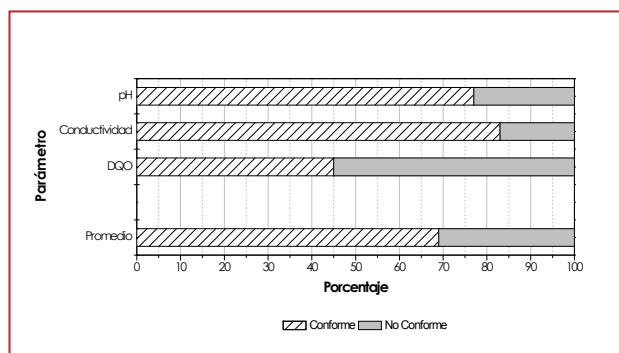


Figura 6. Resultados de puntaje por parámetro y promedio para parámetros físicoquímicos

- Para los parámetros físicoquímicos (Tabla 9 y Figura 6) evaluados (pH, Conductividad y Demanda Química de Oxígeno) los laboratorios obtuvieron, en general, resultados conformes, estando el 69% de los laboratorios conformes respecto al valor propuesto de conformidad para el %Ptje; Para este conjunto de parámetros, el que obtuvo una evaluación mayor fue la conductividad (77%), mientras que con la menor resultó la demanda química de oxígeno (45%).

Es necesario indicar, que en el modelo planteado para la evaluación cuantitativa de intercomparaciones, el valor de cota-z y el puntaje (Ptje) presentan su mayor utilidad para evaluar el resultado de una muestra para un determinado parámetro. Sin embargo, tiene limitaciones al momento de establecer criterios de evaluación para un conjunto de muestras. Este inconveniente es salvado con el uso del puntaje porcentual (%Ptje), ya que pondera los resultados por muestra y entrega un valor para uno o un conjunto de parámetros.

Es indudable la utilidad de las comparaciones interlaboratorios a nivel de los laboratorios de análisis medio ambiental, toda vez que permiten calificar cuantitativa y objetivamente el desempeño analítico de los laboratorios participantes. De allí que resulta importante que existan proveedores de pruebas de aptitud a nivel nacional, de modo de permitir del desarrollo sistemático de este tipo de ejercicios y con ello promover la mejora continua en la calidad de las mediciones medio ambientales.

Finalmente, a la luz de los resultados expuestos, las comparaciones interlaboratorios son una adecuada metodología para asignarle un valor a materiales de referencia.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen al Químico Benoît Prémont, Nicole Raymond y M. Cs. Luc Levert, expertos del Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, del Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Sainte-Foy, Québec, Canadá (CEAEQ), por los aportes realizados durante la ejecución del Tercer Ejercicio Interlaboratorio. Asimismo, los autores agradecen el financiamiento otorgado por CORFO mediante el Fondo de Desarrollo e Innovación a través del proyecto "Laboratorio de Referencia para Mediciones Químico medioambientales en CENMA" Grant N° O3C9XC-05.

VII. Referencias

- [1] ISO/DIS 13528:2005 "Statistical Methods for use in proficiency testing by interlaboratory".
- [2] ILAC-G12:2000, "Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Materials Producers".
- [3] ILAC G13:2000, "Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes".
- [4] ISO/IEC Guide 43-1:1997, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes".
- [5] ISO/IEC 43-2:1997, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies".
- [6] Gibbons, R. D.: 1994, "Statistical Methods for Groundwater Monitoring", John Wiley & Sons, New York.
- [7] Gibbons, R.D. and D.E. Coleman. 2001. "Statistical Methods for Detection and Quantification of Environmental Contamination". John Wiley & Sons, New York.
- [8] Protocole pour les évaluations de la performance analytique des laboratoires d'analyse/ SCA-04 (2004). Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Canadá. <<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca>>

RESULTS OF AN INTERNATIONAL INTERLAB STUDY ON SLUDGE SAMPLES FOR PCDD/DFs, PCBs and PBDEs.

S. Moore^(a), L. Levert^{2(b)}, J. Hughes^(b), F. Messier^(a)

^(a) Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, 850 boulevard Vanier, Laval (Québec) H7C 2M7

^(b) Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, 2700 Einstein, Québec (Québec) G1P 3W8
<http://www.mddep.gouv.qc.ca/ceaeq/>

Abstract. Two municipal sludge samples have been tested for PCDD/DFs, PCBs (dioxin-like and markers) and PBDEs through an international interlaboratory study. More than 50 laboratories from 20 countries participated in this study. Every participating laboratory received two sludge samples and one standard solution for every test they registered for. Laboratories were requested to run each sample as duplicate and submit the results of both analysis, along with the detection limits and internal standards used. Additional information, such as the extraction procedure used, the chromatographic and detection system used, were also requested.

Keywords. Interlaboratory study, polychlorinated dibenzo-dioxins (PCDDs), dibenzo-furans (DFs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs).

RESULTADOS DE UN ESTUDIO INTERLABORATORIO DE CARÁCTER INTERNACIONAL EN MUESTRAS DE LODOS MUNICIPALES PARA PCDD/DFs y PBDEs

Resumen. Mediante un estudio interlaboratorios de carácter internacional, se analizaron PCDD/DFs, PCBs y PBDEs en dos muestras provenientes de lodos municipales. Participaron del estudio más de 50 laboratorios integrantes de 20 países. Cada laboratorio participante recibió dos muestras de lodos y una solución estándar para cada ensayo en que participara. Se solicitó a cada laboratorio correr cada muestra con un duplicado y registrar el resultado de ambos análisis junto a su límite de detección y estándar interno utilizado. También se requirió información adicional, como el procedimiento de extracción utilizado, columna cromatográfica y detector.

Palabras claves. Estudio interlaboratorio, dibenzodioxinas (PCDDs), dibenzofuranos (DFs), Bifenilos policlorados (PCBs), éteres de polibromodifenilos (PBDEs)

I. Introduction

Most of the laboratories used high resolution mass spectrometry for the determination of PCDD/DFs (72%), PBDE (50%), dioxin-like PCBs (66%) and marker PCBs (62%). Results for the standard solutions gave an average relative standard deviation of 10.6% for the PCDD/DFs, 17.1% for the PBDEs and 16.0% for the PCBs, indicating very good skill by the participating laboratories. For the sludge samples, the average relative standard deviation for PCDD/DFs was 30.2% while it was 27.1% for the PBDEs and 22.4% for the PCBs. Results are given for each individual congener in each sample.

The main objective of this work was to certify a material and make it available to the international scientific community for proficiency testing use or as quality control material.

II. Method

Sample description

The original sludges come from two different urban community sewage treatment plants. Sludges were dried at 60°C for a minimum of 24 hours. A lot number is then assigned to the individual sludges after being grinded and passed through a 0.2 mm sieve. This lot is then mixed on a "Y" mixer for 30 minutes. Homogeneity had been previously checked by eleven independent laboratories for Aluminium and the RSD are 8% for sludge #1 and 14% for sludge #2 and seven laboratories for nitrogen (RSD are 5% and 6%).

Sample distribution

The sludges are distributed on a glass plate and 20 g of each is put in individual containers for shipping to individual laboratories. Each container has a number associated with it such that at any time it is possible to know which container a participating laboratory received. Samples were sent to participating laboratories December 1st, 2005 and results were requested by March 13, 2006.

Interlab participation

56 laboratories accepted to participate in this study; nevertheless, only 52 have been able to submit their results by the deadline. These 52 laboratories come from 20 different countries (see table 1).

Calculations

Laboratories were requested to run the samples as duplicate (except for the standard solution). A rejection test has been run ($|(\bar{x} - \mu_1)| / (f * s_1)$, where \bar{x} is the analytical result, μ_1 is the median of all the original values, f is a factor given by $(0.77 + 1.604/n) * t$, s_1 is the median of absolute deviations, n is the number of reported data points and t is the Student's t factor at 95% probability) and results > 2 have been flagged and removed from the calculation of the final median value [1].

The assigned value for each congener is the median of all results, after the application of the rejection test.

Country	Number of participating laboratories
Australia	1
Canada	9
Chile	1
China	2
Czech Republic	3
Denmark	2
Finland	2
France	3
Germany	7
Greece	1
Italy	5
Japan	3
New Zealand	1
Norway	1
Russia	1
South Korea	1
Sweden	1
Taiwan	2
United Kingdom	3
United States of America	3

Table 1: Country of origin of participating laboratories.

Organisation credibility

Our organisation is accredited as a proficiency testing provider (ILAC-G13 and ISO/CEI guide 43) and as a testing laboratory (ISO/CEI 17025) by the Standard Council of Canada.

III. Results and discussion

Summary results for the two samples and the standard solution are presented in tables 2 to 4.

The average relative standard deviation for the sludge samples is significantly higher than that of the standard solutions, which is probably due to the number of steps needed to prepare the sludge samples. Sludge sample #2 has also a higher relative standard deviation compared to sludge #1, for the three studied parameters, probably because this material is more complex to deal with.

Congener	Sludge #1		Sludge #2		Standard solution		
	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Prepared concentration (ng/ml)
BDE 28	1970 (35)	19	7680 (35)	17	26.0 (19)	18	25
BDE 49	3370 (24)	17	15300 (28)	41	25.7 (12)	24	25
BDE 71	761 (16)	66	2000 (15)	98	26.7 (14)	15	25
BDE 47	123200 (34)	9	491000 (38)	19	25.2 (20)	17	25
BDE 100	29000 (36)	16	117000 (35)	17	25.1 (20)	18	25
BDE 99	150000 (37)	15	604000 (37)	16	26.3 (20)	19	25
BDE 154	12800 (33)	10	53900 (34)	9	49.1 (19)	15	50
BDE 153	18400 (38)	13	68900 (35)	12	48.0 (19)	11	50
BDE 183	9430 (32)	24	10600 (34)	14	50.5 (17)	13	50
BDE 206	12300 (23)	55	21900 (22)	45	115.0 (12)	20	125
BDE 209	364000 (30)	35	610000 (35)	45	128.7 (14)	24	125

Table 3: Results for the PBDEs (results as pg/g, dry weight basis)

Congener	Sludge #1		Sludge #2		Standard solution		
	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Prepared concentration (ng/ml)
2,3,7,8-TCDD	0.88 (45)	47	0.64 (38)	82	14.7 (39)	9	15
1,2,3,7,8-PeCDD	4.33 (69)	32	3.00 (53)	33	29.0 (37)	11	30
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6.20 (71)	18	2.58 (54)	19	29.0 (39)	10	30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	14.70 (73)	17	8.40 (65)	27	29.2 (38)	9	30
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12.20 (73)	24	5.54 (64)	31	30.0 (37)	11	30
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	320.0 (71)	11	176.1 (59)	15	62.4 (38)	12	60
OCDD	2634 (72)	13	1607 (76)	25	62.9 (36)	9	60
2,3,7,8-TCDF	3.50 (70)	28	2.04 (59)	24	15.1 (35)	11	15
1,2,3,7,8-PeCDF	3.00 (65)	32	0.91 (42)	37	31.2 (37)	11	30
2,3,4,7,8-PeCDF	4.20 (73)	31	1.90 (51)	30	31.0 (37)	8	30
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.16 (72)	27	2.82 (58)	25	30.1 (37)	10	30
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6.68 (70)	20	2.60 (58)	25	31.2 (37)	9	30
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6.71 (70)	31	3.60 (65)	29	30.5 (37)	11	30
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.85 (31)	57	0.56 (22)	82	30.0 (35)	13	30
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102.0 (70)	15	65.1 (60)	12	61.5 (36)	12	60
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6.87 (66)	29	2.40 (50)	32	59.9 (36)	12	60
OCDF	360.0 (77)	19	174.1 (74)	16	59.8 (34)	10	60

Table 2: Results for the PCDD/DFs (results as pg/g, dry weight basis).

Congener	Sludge #1		Sludge #1		Standard solution		
	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Median value (n=)	Rel. std. dev. (%)	Prepared concentration (ng/ml)
PCB 81	26.0 (42)	17	11.6 (47)	35	41.0 (30)	10	40
PCB 77	658 (60)	15	290 (62)	24	41.0 (30)	10	40
PCB 123	282 (48)	36	220 (48)	44	41.3 (32)	12	40
PCB 118	18500 (66)	15	12700 (61)	14	42.5 (35)	12	40
PCB 105	7310 (65)	14	5300 (65)	16	40.9 (34)	12	40
PCB 126	55.2 (60)	20	30.6 (56)	28	41.8 (33)	13	40
PCB 167	938 (61)	16	531 (61)	19	41.0 (32)	11	40
PCB 156	2600 (60)	15	1500 (55)	13	40.3 (31)	12	40
PCB 157	534 (60)	16	331 (58)	18	39.2 (30)	11	40
PCB 169	3.14 (37)	25	2.10 (36)	39	40.4 (34)	11	40
PCB 189	156 (49)	15	63.8 (50)	15	38.1 (30)	10	40
PCB 31	7000 (42)	48	2030 (36)	39	24.6 (6)	85	
PCB 28	8400 (51)	34	2370 (53)	48	34.0 (25)	20	40
PCB 52	13300 (56)	19	10000 (57)	18	38.7 (25)	8	40
PCB 101	21200 (56)	16	15000 (50)	13	38.0 (25)	7	40
PCB 149	14000 (33)	23	8600 (31)	17	0.13 (3)	6	
PCB 153	17700 (52)	23	9580 (51)	19	38.2 (27)	14	40
PCB 138	19700 (58)	20	11700 (57)	15	37.7 (24)	8	40
PCB 128	4400 (36)	24	2400 (41)	36	37.0 (17)	30	40
PCB 180	8220 (57)	28	3170 (55)	26	38.5 (25)	12	40
PCB 209	226 (34)	18	210 (32)	19	38.0 (17)	19	40

Table 4: Results for the PCBs (dioxin-like and marker PCBs) (results as pg/g, dry weight basis)

PCDD/DFs				
Extraction	Column type	Column length	Injector type	MS resolution
Soxhlet: 67 ASE: 28 Other: 4	DB5-ms: 48 DB5: 24 Other: 30	60 m: 85 < 60 m: 15	Split/splitless: 91 Other: 9	10 000: 72 > 10 000: 11 < 10 000: 17
PBDEs				
Extraction	Column type	Column length	Injector type	MS resolution
Soxhlet: 77 ASE: 14 Other: 9	DB5-ms: 36 DB5: 23 Other: 41	< 30 m: 50 30 m: 36 > 30 m: 14	Split/splitless: 86 Other: 14	10 000: 50 > 10 000: 5 < 10 000: 45
Dioxin-like PCBs				
Extraction	Column type	Column length	Injector type	MS resolution
Soxhlet: 61 ASE: 32 Other: 7	DB5-ms: 41 DB5: 22 Other: 37	60 m: 71	Split/splitless: 88 Other: 12	10 000: 66 > 10 000: 7 < 10 000: 27
Marker PCBs				
Extraction	Column type	Column length	Injector type	MS resolution
Soxhlet: 59 ASE: 35 Other: 6	DB5-ms: 32 DB5: 21 Other: 47	60 m: 68	Split/splitless: 91 Other: 9	10 000: 62 > 10 000: 3 < 10 000: 32

Table 5: Summary of the methods used (%)

Interestingly, four laboratories reported a concentration for PCB 31 in the standard solution while this compound had not been added. Two of them even used a confirmation column for assessing their result. The cause of this problem cannot be deduced from the gas chromatographic column used (VF-5ms, DB-XLB and DB-5ms). It may thus be caused by a wrong peak assignment in their own method.

Four congeners have a relative standard deviation higher than 50% and thus seem to be difficult to determine: 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, BDE 71 and BDE 206. For 2,3,7,8-TCDD and 1,2,3,7,8,9-HxCDF, the concentrations were very close to the detection limit reported by most of the laboratories and that may explain why the relative standard deviation is so high. But for the BDE, the concentration in the samples were much higher than the reported detection limits of most of the laboratories. Co-elution of BDE 49 with BDE 71 has been reported by a few laboratories. Many laboratories chose not to report their data for BDE 206.

A brief summary of the methods used by the participating laboratories is shown in table 5. Soxhlet remain the extraction technique of choice for more than 60% of the laboratories; Accelerated Solvent Extraction (ASE) is second with 14-32% of the laboratories using it. As expected, BDE analysis is preferably performed on short columns (30 meters or less), while 60 meter columns are used for PCDD/DFs, dioxin-like PCBs and marker-PCBs. Very few laboratories used on-column or PTV injectors (between 9 and 14%), even for the very demanding and thermolabile PBDEs. High resolution mass spectrometry has been used by the majority of the laboratories; a few of them used higher resolution (usually 12 000 for 3 to 11% of the participants) while some used low resolution or MS/MS (17-45% of the laboratories).

Interestingly, laboratories using a chromatographic column of 30 m or more for PBDE analysis do not seem to underestimate BDE 209, neither do they overestimate BDE 206, that would be the result of thermal degradation of BDE 209.

IV. Conclusion

Two municipal sewage sludge samples have been certified through an international interlaboratory study for PCDD/DFs, PBDEs, dioxin-like PCBs and marker PCBs. Relative standard deviations indicate good agreement between laboratories, except for four congeners (two PCDD/DF congeners and two PBDE congeners). Targetted values have thus been assigned to most of the studied congeners. Standard solutions, also analyzed in this study, showed that most of the participating laboratories are able to report good results for almost all targetted congeners (except for a few PCB congeners and PBDE 206).

V. Acknowledgements

The authors would like to thank Eric Reiner, from the Ontario Ministry of the Environment, for helpful discussions and Brock Chittim and Colleen Tashiro from Wellington laboratories, Ontario, for graciously providing analytical standards to every laboratory registered in this study.

VI. References

1. Wageningen Evaluation Programmes for Analytical Laboratories, International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants, Wageningen University, Department of Environmental Sciences, The Netherlands.



III. GLOSARIO

Glosary

GLOSARIO

ACCIÓN CORRECTIVA.

Acción tomada para eliminar la causa de una no conformidad detectada u otra situación indeseable. [ISO 9000]

ACCIÓN PREVENTIVA.

Acción tomada para eliminar la causa de una no conformidad potencial u otra situación potencialmente indeseable. [ISO 9000]

ACREDITACIÓN.

Procedimiento mediante el cual se reconoce la competencia técnica y la idoneidad de organismos de certificación e inspección y ensayos para que lleven a cabo sus todas las actividades programadas. [ISO 8402]

AUDITORIA.

Examen sistemático e independiente para determinar si las actividades de calidad y sus resultados relacionados cumplen con las disposiciones planificadas, y si estas disposiciones se implementan en forma efectiva y son apropiadas para alcanzar los Objetivos de Calidad del laboratorio. [ISO 8402]

CALIDAD.

Son todas las cualidades y características de un producto o servicio que tienen capacidad para satisfacer los requisitos establecidos. [ISO 8402]

CALIDAD, Aseguramiento de.

Son todas las actividades planificadas y sistemáticas puestas en marcha dentro del sistema de calidad, y demostradas como necesarias, para brindar la confianza adecuada de que una entidad cumplirá con los requisitos de calidad. [ISO 8402]

CALIDAD, Control de.

Técnicas y actividades operativas que se usan para cumplir con los requisitos de calidad. [ISO 8402]

CALIDAD, Sistema de gestión.

Sistema de gestión para dirigir y controlar una organización con respecto a la calidad. [ISO 9000]

CERTIFICACIÓN.

Actividad que consiste en atestiguar que un producto o servicio se ajusta a determinadas especificaciones técnicas y/o normas, formalizada en un acta en la que se da fe documental del cumplimiento de todos los requisitos exigidos en dichas especificaciones y/o normas. [IUPAC, 1997]

COMPARACIÓN INTERLABORATORIO.

Se entiende por Comparaciones Interlaboratorio a “la organización, ejecución y evaluación de ensayos sobre los mismos o similares ítemes de ensayo por dos a más laboratorios de acuerdo con condiciones predeterminadas”. [IUPAC] Los términos prueba de aptitud y comparación se usan para designar ejercicios similares, aunque la primera generalmente implica un requisito que los laboratorios deben superar para ser aprobados, mientras que la segunda puede ser un ejercicio de control o estudio.

CONVERTURA, Intervalo de.

Intervalo que contiene el valor verdadero de una cantidad de un mesurando con una probabilidad indicada, basada en la información disponible. [VIM 2006]

COVERTURA, Factor de.

Numero mayor que uno por el cual una incertidumbre estándar combinada de la medida se multiplica para obtener una incertidumbre ampliada de la medida. [VIM 2006]

ERROR DE MEDICIÓN.

Diferencia del valor de la cantidad medida y el valor de referencia. [VIM 2006]

ERROR SISTEMÁTICO.

Componente del error de la medición que varía de manera predecible. [VIM 2006]

ERROR ALEATOREO.

Resultado de una medición menos la medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mesurando bajo condiciones de repetibilidad. [VIM 2006]

EXACTITUD.

<Aproximación clásica> Grado de concordancia entre el valor medido de a una propiedad de un fenómeno y/o característica de un cuerpo y/o sustancia con el valor real del mesurando. [VIM 2006]

Grado de concordancia entre el promedio de un número infinito de valores de replicas de la medición de a una propiedad de un fenómeno y/o característica de un cuerpo y/o sustancia respecto de un valor de referencia. [VIM 2006]

EXACTITUD DE UN INSTRUMENTO DE MEDICION.

Aptitud de un instrumentó de medición para dar respuestas próximas al valor verdadero. [VIM 2006]

INCERTIDUMBRE.

Parámetro que caracteriza la dispersión de los valores de una cantidad que son atribuidos a un mesurando, basado en la información usada. [VIM 2006]

INCERTIDUMBRE, Estándar.

Incertidumbre de la medida expresada como desviación de estándar. [VIM 2006]

INCERTIDUMBRE, Combinada.

Incertidumbre estándar de una medida que se obtiene de los resultados de la medida de las cantidades de entrada a partir de un modelo de la medida. [VIM 2006]

INCERTIDUMBRE, Expandida.

Producto de una incertidumbre estándar combinada de la medida con un factor mayor a uno. [VIM 2006]

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.

Es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. [ISO 11843-1].

LÍMITE DE DETECCIÓN DE UN ANALITO.

La menor magnitud que puede examinarse de un analito en una muestra que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. [ISO 11843-1].

LINEALIDAD/ FUNCIÓN RESPUESTA.

Es la relación existente entre la concentración del analito y la respuesta del método. Esta relación, denominada comúnmente curva patrón o curva de calibración, no tiene por qué ser lineal para que el método sea eficaz. Cuando no sea posible la linealidad para un método, se deberá encontrar un algoritmo adecuado. [IUPAC]

MATERIAL DE REFERENCIA.

Material suficientemente homogéneos y estable en el cual uno o más valores de sus propiedades son definidos para permitir utilizarlos en la calibración de un instrumento, la evaluación de un método de medición, o la asignación de valores a los materiales. [VIM 2006]

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO.

Material de referencia acompañado de documentación extendida por una organización autorizada y referido a procedimientos validos usados para obtener un valor específico del valor de una propiedad con incertidumbre y trazabilidad. [VIM 2006]

MATERIAL DE REFERENCIA, Certificado de un.

Documento que acompaña a un material de referencia certificado, que indica uno o más valores de sus propiedades y su incertidumbre y confirma que han sido realizados los procedimientos necesarios para asegurar su validación y trazabilidad. [IUPAC, 1997]

MATERIAL DE REFERENCIA, Certificación de un.

Procedimiento que establece el valor o los valores de una o varias propiedades de un material o sustancia por medio de un proceso que asegura la trazabilidad a una realización exacta de las unidades en las cuales están expresados los valores de la propiedad y que conduce a la emisión de un certificado. [ISO 35]

MATERIAL DE REFERENCIA, Homogeneidad de un.

Un material de referencia es homogéneo cuando no existen diferencias en el valor establecido para una propiedad, ni en la matriz ni entre los diferentes lotes. Las pruebas de homogeneidad dependen de la naturaleza del material y de los componentes. Si el material contiene diversos componentes de distinta densidad y forma se deben establecer procedimientos para preservar la homogeneidad. [IUPAC, 1997]

MATERIAL DE REFERENCIA, Estabilidad de un.

Un material de referencia es estable cuando no existen diferencias entre el valor establecido para la propiedad en el tiempo y durante su transporte. La estabilidad debe extenderse a todos los parámetros establecidos y a la matriz si corresponde. [IUPAC, 1997]

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO, Productor de un.

Organismo técnicamente competente (organización o empresa, pública o privada) que produce materiales de referencia certificados conformes a los principios generales y estadísticos detallados en las guías ISO 31 y 35.

MEDICIÓN.

Proceso experimental mediante el cual se pueden obtener una o mas valores que pueden ser razonablemente atribuidos a una Propiedad de un fenómeno, cuerpo, o sustancia. [VIM 2006]

MÉTODO PRIMARIO.

Por definición un método primario de medición es un método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación se describe y se entiende completamente, para el cual se tiene una declaración completa de incertidumbre en términos de unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a un patrón de la misma magnitud que es medida. [Metrología, 2001, 38, 289-296]

MÉTODO DE REFERENCIA.

Método ampliamente investigado, que describe clara y exactamente las condiciones y procedimientos necesarios, para la medición de uno o más valores de la propiedad, que han demostrado tener exactitud y precisión de acuerdo con su propósito de uso y que puede, por lo tanto, ser usado para evaluar la exactitud de otros métodos por la misma medición, permitiendo en particular la caracterización de un MR. [ISO 30]

METROLOGÍA.

Campo del conocimiento que se preocupa de las medidas. [VIM 2006]

MESURANDO.

Propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia. [VIM 2006]

MEDICIÓN, Principio de.

Fenómeno que sirve de base para realizar una medición. [VIM 2006]

MEDICIÓN, Resultado de.

Conjunto de valores de una cantidad que son atribuidos a un mensurando junto con cualquier otra información relevante disponible. [VIM 2006]

PATRÓN.

Medida materializada, instrumento de medida, material de referencia o sistema de medida destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores de una magnitud para que sirvan de referencia. [IUPAC, 1997]

PRECISIÓN.

Grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas en el mismo o similares objetos bajo condiciones establecidas. [VIM 2006]

PRECISIÓN, condiciones intermedias de.

condición de medida en las cual se emplea el mismo procedimiento de medida, el mismo lugar, en replicas al mismo o similares objetos en un periodo extendido de tiempo, pero que pueden incluir cambios en otras condiciones. [VIM 2006]

PRECISIÓN, Intermedia.

Medida de la precisión bajo condiciones intermedias de precisión. [VIM 2006]

REPETIBILIDAD.

Medición de la precisión bajo condiciones definidas como de repetibilidad. [VIM 2006]

REPETIBILIDAD, condiciones.

Condición de medida en la cual se emplea el mismo proceso de medición, el mismo operador, el mismo sistema de medida, se realizan en el mismo lugar en replicas al mismo o similares objetos en un periodo corto de tiempo. [VIM 2006]

REPRODUCIBILIDAD, Condiciones.

Condición de medida en las cual se incluyen diversos lugares, operadores, sistemas de medición en replicas al mismo o similares objetos. [VIM 2006]

REPRODUCIBILIDAD.

Medida de la precisión bajo condiciones de reproducibilidad. [VIM 2006]

SELECTIVIDAD.

Reacción, prueba o ensayo que puede efectuarse con varias sustancias (moléculas, elementos, iones), pero muestra cierto grado de preferencia por una determinada sustancia (molécula, elemento, ión). [IUPAC]

SELECTIVIDAD.

El grado por el cual un método puede determinar un analito particular dentro de una mezcla compleja, sin ser interferido por otros componentes de la mezcla. [WELAC/EURACHEM]

SESGO.

Error sistemático de la medición respecto valor de referencia. [VIM 2006]

TRAZABILIDAD.

Propiedad del resultado de una medición o de un patrón tal que pueda relacionarse, con referencias determinadas generalmente a patrones nacionales o internacionales por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas. [ISO 35]

TRAZABILIDAD, Cadena de.

Secuencia de los estándares y de las calibraciones de medida que se utiliza para relacionar un resultado de medida con una referencia indicada. [VIM 2006]

TRAZABILIDAD METROLOGICA.

Característica de un resultado de medida por el que el resultado se puede relacionar con una referencia indicada a través de una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, en la cada una contribuye a la incertidumbre de la medida. [VIM 2006]

UNIDAD DE MEDIDA.

Magnitud escalar, que ha sido definida y adoptada por convención, que se puede comparar con otra de la misma clase y que el cociente de ambas resulta un numero. [VIM 2006]

VALIDACIÓN.

Confirmación mediante el examen y la aparición de evidencias objetivas de que se han cumplido los requisitos particulares para una utilización específica prevista. [ISO 8402]

VALOR CERTIFICADO.

Valor que figura en el certificado que acompaña a un material. [ISO 30]

VALOR VERDADERO.

Valor de una cantidad consistente con la propiedad de un fenómeno, cuerpo, o sustancia. [VIM 2006]

VALOR DE CONSENSO.

Valor de una cantidad que ha sido atribuido por acuerdo a una propiedad de un fenómeno, cuerpo y/o sustancia. [VIM 2006]

VALOR DE REFERENCIA ACEPTADO.

Valor que sirve de referencia acordada por comparación y que corresponde a:

- Un valor teórico o establecido, basado en principios científicos.
- Un valor asignado, basado en trabajos experimentales de una organización nacional o internacional.

- c) Un valor de consenso, basado en trabajos experimentales realizados en colaboración, bajo los auspicios de un grupo científico o técnico.
- d) En el caso en los que a, b y c no sean aplicables, la esperanza del mensurando significa la media de la población específica de las medidas. [ISO 30]

Referencias

- [ISO 30] ISO Guide 30:1992 "Terms and definitions used in connection with reference materials"
- [ISO 31] ISO Guide 31:2000 "Reference materials -- Contents of certificates and labels"
- [ISO 35] ISO Guide 35:2006 "Reference materials - General and statistical principles for certification"
- [ISO 8402] ISO 8402:1995, "Gestión de la calidad y aseguramiento de la calidad. Vocabulario"
- [ISO 9000] ISO 9000:2000. "Quality management systems- Fundamentals and vocabulary".
- [ISO 11843-1] ISO 11843-1. "Capability of detection. Part 1: Terms and definitions."
- IUPAC. "Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities", Pure & Appl. Chem., 67 (1995) 1699-1723.
- IUPAC, 1997. "Compendium of analytical nomenclature, definitive rules 1997". Third edition
- Milton M.J.T. and Quinn T.J. "Primary methods for the measurement of amount of substance" Metrologia, 2001, 38(4), 289-296
- VIM 2006 Borrador. "International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)" 3rd edition Final draft
- WELAC/EUROCHEM. "Accreditation for Chemical Laboratories: Guidance on the Interpretation of the EN 45000 series of Standard and ISO/IEC Guide 25". Edición 1, April, 1993.



IV. COLABORADORES

Collaborators



COLABORADORES

ÁVILA CALDERÓN, Marco Antonio

(aavila@cenam.mx). Realizó estudios en ingeniería química industrial en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas del Instituto Politécnico Nacional (1992-1997) Se ha desempeñado como metrólogo en el Centro Nacional de Metrología desde el año 2002. Ha desarrollado y certificado materiales de referencia en para el sector ambiental, como disoluciones de hidrocarburos poliaromáticos y de plaguicidas clorados, así como en la certificación de hidrocarburos poliaromáticos en suelo. Ha participado en pruebas de comparación internacional, en sector ambiental, en la medición de hidrocarburos poliaromáticos y plaguicidas, y en el sector químico-clínico, en la medición de glucosa y colesterol.

BANDEIRA, Raquel D. Cunha

(rdbandeira@inmetro.gov.br). Magíster en Ciencias y Graduada en Ingeniería de Alimentos de la Universidad Federal Rural de Río de Janeiro - UFRJ. Realiza análisis en el área de Química Orgánica y Analítica de la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO).

BORGES, Paulo Paschoal

(ppborges@inmetro.gov.br). Doctor en Metalurgia e Ingeniería de Materiales, desde el año 2003 trabaja en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO) como investigador. En la actualidad se desempeña como Jefe del Laboratorio de Electroquímica de la División de Metrología Química INMETRO. Su quehacer científico se ha enmarcado en las áreas de la coulometría y mediciones primarias de pH.

BORGES, Renata M. H.

(rmborges@inmetro.gov.br) Ingeniero químico, trabaja desde el año 2002 en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO) como investigador y es miembro del Organismo de Acreditación Brasileño (Cgcre/INMETRO). Su quehacer profesional lo ha desarrollado en la acreditación de laboratorios de ensayo y productores de materiales de referencia.

BOQUÉ, Ricard

(ricard.boque@urv.net). Es Doctor en Química por la Universidad Rovira i Virgili de Tarragona (1997). Desde 2002 es Profesor Titular de Química Analítica de dicha universidad. En el campo de la cualimetría y la validación de métodos analíticos, en los últimos 10 años ha dirigido 2 tesis doctorales, publicado alrededor de 25 artículos científicos y 20 artículos de divulgación, y ha impartido más de 30 cursos de formación para empresas y organismos oficiales.

BREMSER, Wolfram

(wolfram.bremser@bam.de). Es doctor en física de la Universidad Humbolt Berlín (1983) y magister en ciencias en física (1978). Realizó estudios post doctorales en la Universidad de Humbolt Berlín y fue profesor asistente de la misma universidad entre los años 1986 y 1993. Actualmente se desempeña como Investigador asistente en el Instituto Federal de Investigación y Ensayo de Materiales (BAM), Departamento "Química Analítica; Materiales de Referencia", grupo de trabajo "Metrología y aseguramiento de calidad"; en donde a participado activamente en implementación de métodos y herramientas para el control y aseguramiento de la calidad, evaluación de la incertidumbre y evaluación de comparaciones interlaboratorio para evaluar la aptitud, validar métodos y certificar materiales de referencia. Es miembro de la ISO TC158/WG 3, 4 y ISO TC193/SC1/WG 15, es representante alemán en ISO/REMCO, COOMET TC1.12 y representante de EUROLAB en EA/LC wgILC para calibración.

BRITO PEDRAZA, Xiober

(xiober@ncnorma.cu). Ingeniero Mecánico graduado en la Universidad Central de Las Villas. Secretario Técnico, evaluador líder y jefe del grupo nacional de EA del ONARC.

CAMARAZA APORELA, David

(david@inin.cu). Graduado de Ingeniero Químico en la Universidad de Matanzas. Especialista en Normalización del Instituto de Investigaciones en Normalización, desempeñándose como consultor y profesor principal en temas a fines a la gestión de calidad y la normalización. Miembro del Grupo Nacional de Ensayos de Aptitud y experto del ONARC. Ha publicado varios artículos científicos imparte cursos de formación profesional y especialización para empresas y organismos.

CARRANZA GARCÍA, Anastasio

(acarranza@correoprofepa.gob.mx). Funge actualmente como Director General de Asistencia Técnica Industrial de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México

CAMACHO FRÍAS, Evangelina

(ecamacho@cenam.mx). Realizó estudios en química en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (1981-1985) para luego obtener la Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica) en la misma universidad. Su doctorado lo realizó en la Universidad de París VI (Francia) en Ciencias químicas (Química Analítica) (1991-1995). Trabajó en el Instituto de Química de la UNAM en el área de productos naturales (1996-2001), posteriormente en el Instituto Mexicano del Petróleo (2001-2004) desarrollando técnicas de análisis de productos del petróleo. A partir de 2004 y hasta la fecha se encuentra laborando en el Centro Nacional de Metrología, desarrollando y certificando diferentes materiales del área ambiental, como son hidrocarburos poliaromáticos y plaguicidas. En el área de alimentos ha desarrollado diferentes mezclas de alcoholes como materiales de referencia. Ha participado en pruebas de comparación internacional de plaguicidas, compuestos orgánicos volátiles (BTEX) y etanol en agua.

CAIXEIRO, Janaína M. Rodrigues

(jmrodrigues@inmetro.gov.br). Magíster en Ciencias (Química Orgánica - 2000) y Graduado de Ingeniería Química (1997) de la Universidad Federal Rural de Río de Janeiro (UFRJ). En el año 2002 ingresa a la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO). Desarrollando su quehacer en el área de la química analítica y orgánica enfocadas hacia la metrología química y es responsable del Laboratorio de Análisis Orgánico (LABOR).

CASTRO GALDAMES, Rocío

(rcastro@cenma.cl). Realizó sus estudios en la Universidad Tecnológica Metropolitana como químico laboratorista, se ha desarrollado como Jefa de laboratorio químico en el área de fluidos aislantes en la empresa Transformadores Tusan S.A.. Posee diferentes capacitaciones en las que se pueden destacar: "Herramientas básicas para la implementación de un Sistema de Calidad en Laboratorios de Ensayo bajo Norma Chilena 17025", "Curso de cromatografía de gases y líquida" y "Capacitación Interna: Preparación de Materiales de Referencia". En la actualidad se desempeña como químico laboratorista en el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA), ejecutando principalmente análisis de residuos peligrosos.

CORTES NODARSE, IseL

(icortes@cenma.cl). Realizó estudios de Licenciatura en Química en la Universidad de La Habana, Cuba entre los años 1981-1986, para luego obtener un Magíster en la propia Universidad (1994-1996) y un Doctorado (PhD) en

Química especializado en Química Analítica en el Real Instituto Tecnológico de Estocolmo, Suecia (1995-1998). Se ha desempeñado como académico en la Universidad de La Habana, Cuba entre los años 1995-2005. Ha participado en múltiples proyectos de investigación con perfil analítico, instrumental y de evaluación ambiental. Tiene estudios post doctorales, realizados en la Universidad de Amberes (Bélgica, 2000) y en la Universidad de Castilla La Mancha (España, 2004). Desde febrero de 2006 se desempeña como Asistente para la Investigación y el Desarrollo en el Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental de CENMA. Imparte clases de química analítica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

DE SOUZA, Vanderléa de

(vsouza@inmetro.gov.br). Doctor en Química Analítica Orgánica de la Universidad Federal Fluminense en 1988, Magister en Química Orgánica del Instituto Militar de Engenharia (1992) e Ingeniero Químico de la Universidad Federal Fluminense. Fue responsable de la implementación de la División de Metrología Química en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO) en el 2000. En la actualidad esta a cargo de esta división y es coordinadora de proyectos para la consolidación de la metrología química.

DE SOUZA, Nathaly Bomfim C.

(nbsouza@inmetro.gov.br). Técnico en Metrología del laboratorio de Electroquímica de la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO). Es responsable de los estudios de pH con electrodos comerciales.

DA SILVA, Rafael A. Lemos

(rasilva@inmetro.gov.br). Es graduado de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Río de Janeiro. Ejerce sus actividades en el área de la química analítica y orgánica con énfasis en la metrología química en la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO) desde el año 2004.

DIAS, Júlio Cesar

(jcdias@inmetro.gov.br). Técnico químico del laboratorio de Electroquímica de la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO). Responsable de la calibración e medición de conductivímetros y pH metros.

DURAN OPORTUS, Jaime

(jduran@cenma.cl) Coordinador Unidad de Desarrollo y Estrategia Institucional del Centro Nacional del Medio Ambiente, CENMA: Realizó estudios superiores en la Universidad de Concepción, Chile y en el exterior, se ha desempeñado como Consultor privado en áreas políticas, económicas, sociales y medioambientales.

FRAGA, Isabel Cristina Sertá

(icfraga@inmetro.gov.br). Doctora en Electro análisis, y desde el año 2001 trabaja en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO). Su quehacer científico se enmarca en las áreas de mediciones primarias de pH, conductividad electrolítica y mediciones para la certificación de materiales de referencia.

GUALOTUÑA S., Mónica

(mgualotuna@inen.gov.ec). Es doctora en Bioquímica y Farmacia. Actualmente se desempeña como investigadora en el Laboratorio de Ensayos Analíticos del Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN. Ha participado en talleres y seminarios relacionados con Sistemas de calidad, especialmente sobre la Norma ISO/IEC 17025 y temas sobre trazabilidad e incertidumbre en mediciones analíticas. Actualmente está encargada de la validación y estimación de la

incertidumbre en las mediciones analíticas, como también del desarrollo de la Metrología Química en la Institución.

HERNÁNDEZ GUTIÉRREZ, Ignacio

(ihernan@cenam.mx). Doctor en Ingeniería Mecánica por la Universidad de Stanford, EEUU. Maestría en Ingeniería Mecánica en la Universidad Nacional Autónoma de México y Licenciatura en Ingeniería Mecánica en el Instituto Politécnico Nacional, México. Ha participado en el diseño y desarrollo de proyectos de ingeniería en diversas empresas privadas. Profesor de ingeniería mecánica en varias universidades públicas y privadas. Consultor independiente para la realización de proyectos de investigación y desarrollo en la industria del vidrio y de autopartes. Desde 1992 funge como Director del Área de Metrología Mecánica en el Centro Nacional de Metrología. Es Miembro de Número de la Academia de Ingeniería en México y de la American Society of Precision Engineering, EEUU.

HUGHES, John

Químico del Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), Quebec, Canadá, que es una agencia del ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

LAZOS MARTÍNEZ, Rubén J.

(rlazos@cenam.mx). Maestro en Ciencias, especialidad en Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional (I.P.N.), México, D.F. y Licenciado en Física y Matemática por la Escuela Superior de Física y Matemáticas del I.P.N., México. Se ha desempeñado como docente e investigador en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, en la Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco y en el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey Campus Estado de México - Centro de Calidad Productividad de la División de Graduados e Investigación. Fue investigador invitado en el National Institute of Standards and Technology de E.U.A. (NIST) antes NBS; y consultor en sistemas de calidad y sistemas de medición en varias industrias. Desde 1994 es Coordinador Científico en el Área de Metrología Mecánica del Centro Nacional de Metrología (CENAM). Sus actividades incluyen el desarrollo de proyectos de investigación científica y tecnológica, el diseño e impartición de cursos de capacitación y la consultoría sobre diseño, desarrollo e implantación de sistemas de medición.

LEIVA-GUZMAN, Manuel A.

(manleiva@cenma.cl). Realizo estudios Post doctorales en el Centro de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile (2003-2004); es Doctor en Química (2002) y Licenciado en Ciencias de la Universidad de Chile (1995). Su quehacer científico y docente se ha enmarcado en las áreas de la Fisicoquímica molecular y en el de las Ciencias Ambientales. A realizado estadias de investigación y capacitaciones, dentro de la que se destacan en el ámbito de la metrología y ciencias ambientales las realizadas en CSI Environnement Québec; Centro de Masas y Calibración (ZMK), Wolfen, Alemania; en el Instituto Federal de Investigación de Materiales (BAM), Berlín, Alemania y en el Instituto Nacional de Estudios Ambientales (NIES), Tsukuba, Japón. Ha participado en consultorías tanto a nivel nacional como internacional en el desarrollo e implementación de sistemas de aseguramiento y control de calidad en laboratorios de ensayo; auditor ISO 19011. Tiene variadas publicaciones científicas y de difusión en el área de la fisicoquímica molecular y química medio ambiental. Participa y ha participado como director y/o investigador responsable en proyectos FONDECYT e INOVA-CHILE. Actualmente se desempeña como Jefe del Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental (LQRMA) del Centro Nacional del medio Ambiente y es profesor instructor en la Universidad de Chile.

LEVERT, Luc

(luc.levert@mddep.gouv.qc.ca). Es Magister en Ciencias con mención en Química (1990) y Titulado universitario en ciencias con mención en Química de Universidad de Quebec, Chicoutimi, Canadá. Tiene formación especializada como auditor líder de sistemas de calidad, ISO 10111-2, marzo 1995.

Actualmente se desempeña como Responsable de la división de los materiales de referencia del Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), Quebec, Canadá, que es una agencia del ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Como responsable de la división ha planificado, organizado y dirigido las actividades del laboratorio de materiales de referencia con el fin de asegurar la disponibilidad de las muestras de control en química; Coordina la realización de las pruebas de aptitud del programa de acreditación de laboratorios de análisis ambiental (PALAE); Procura la aplicación del sistema de calidad y asegura la fiabilidad de los materiales de referencia disponibles; Desarrolla y mantiene un stock de materiales de referencia.

LINSINGER, Thomas

(thomas.linsinger@cec.eu.int). Realizo estudios en química en la Universidad Tecnológica de Viena entre los años 1990-1997, para luego obtener un MBA en la Universidad Católica de Leuven (1999-2000). Se ha desempeñado como jefe de Laboratorio en del IFA-Tullin (AT) y del Laboratorio de Química de Eurofins Scientific (CH) entre los años 1997-1998 y 2001-2002, respectivamente. Tiene estudios post doctorales, realizados en el Instituto de Materiales de Referencia y Medidas (IRMM) de la Comisión Europea entre los años 1998 al 2001, y desde el año 2003 hasta la fecha se desempeña como coordinador de calidad en el Instituto de Materiales de Referencia y Medidas (IRMM) de la Comisión Europea, DG-JRC.

LLADSER PRADO, Manuel

(manuel.lladser@inn.cl). Doctor en Farmacia, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid, España (1974), Diplomado en Alta Especialización en Tecnología de Alimentos, Valencia, España (1972), Licenciado en Farmacia español, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid, España (1972) y Químico Farmacéutico de la Universidad de Chile. Ha desempeñado funciones de Director de Departamento Química y Tecnología de Alimentos (1976-1978), del Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química (1997- 1998) y del Centro de Calidad en Alimentos (1997-1998) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. Investigador y Jefe de diferentes áreas en INTEC-CHILE en los periodo 1978-1986 y 1993-1996. Consultor-Gestor Proyectos Externos, Decanato Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile (1996- 1999), Jefe Subdepartamento de Química e Inocuidad de Alimentos, Depto. Laboratorios y Estaciones Cuarentenarias Agrícola y Pecuaria, - SAG -, Ministerio Agricultura (Abr. 1999-Sept. 2000). En la actualidad trabaja en el Instituto Nacional de Normalización de Chile, y es especialista del área de la División de Metrología, realizando actividades como Director Técnico FDI-CORFO XC-09 "Sistema Nacional Metrología Química" (2001-2002), Coordinador Nacional INN de Ensayos de Aptitud, Áreas Química, Física, Biológica y Microbiología, a nivel Nacional, Subregional y Regional, Participa en Grupo Trabajo, Comité Cantidad Materia (CCQM-Química) del Sistema Interamericano de Metrología (SIM), es Auditor (Líder y Especialista) para Acreditación NCh-ISO 17025 Of 2005 y a Aprobados distintos Cursos Capacitación (2000-2003/ISO 9000/ISO 17025/otros) y realiza actividad Difusión Red Nacional Metrología e INN.

LÓPEZ CORREA, Marly

(mlopez@cenma.cl). Magíster (c) en Gestión y Planificación Ambiental, Universidad de Chile. Licenciada en Ciencias Ambientales c/m Química y Químico Ambiental de la Universidad de Chile. Ha realizado cursos de especialización en el área de gestión de calidad tales como: Auditorías Internas bajo ISO 19011 y bajo ISO 17025 en el Instituto Nacional de Normalización (INN); Sistemas de Calidad para Laboratorios Químicos y Acreditación Integral de acuerdo a la Norma ISO 17025 en el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) y Gestión de Pruebas de Aptitud Analíticas en CSI Environment Québec, Canadá. En el área de gestión ambiental ha participado en cursos de Auditoría Ambiental y de Sistemas de Gestión Ambiental bajo el modelo ISO 14001. Es Encargada de la implementación del sistema de calidad para el Laboratorio de Materiales de Referencia y para el desarrollo de pruebas de aptitud en el proyecto de Fondo de Desarrollo e innovación FDI-CORFO, "La-

boratorio de Referencia para Mediciones Químicas-Ambientales en el Centro Nacional del Medio Ambiente". Actualmente se desempeña como Coordinadora de Calidad Laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental, Centro Nacional del Medio Ambiente.

LÓPEZ VICTORERO, Silvia

(silvia@inin.cu). Licenciada en Química de la Univ. de la Habana. Inv. Auxiliar. Jefe Departamento de Docencia del Instituto de Investigaciones en Normalización. Especialista en Metrología en el campo de la fisicoquímica y los materiales de referencia. Experto ONARC para materiales de referencia. Profesora de la Maestría de Gestión de la Calidad y Ambiental de la Universidad de la Habana. Ha publicado más de 35 artículos científicos- divulgativos e imparte cursos de formación profesional y especialización para empresas y organismos.

MAROTO, Alicia

(maroto@urv.net). Es Doctora en Química por la Universidad Rovira i Virgili de Tarragona (2002). En el 2005 se reincorporó a dicha universidad como investigadora después de su estancia postdoctoral en el grupo del profesor Kern del Max Planck Institute de Stuttgart (Alemania). Ha publicado 11 artículos en revistas internacionales y realizado 8 comunicaciones en conferencias internacionales. Sus líneas de investigación incluyen la validación de métodos analíticos y el desarrollo de sensores analíticos basados en nanotubos de carbono.

MARQUES, Bianca de Souza R.

(bsrossini@inmetro.gov.br). Técnico químico del laboratorio de Electroquímica de la División de Metrología Química del en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO). Es responsable de los cálculos estadísticos de Pruebas de Aptitud.

MARTÍNEZ M., Oscar M.

(omartinez@lacomet.go.cr). Posee el grado de Magíster en Química Industrial y es Licenciado en Química de la Universidad de Costa Rica. Se ha desempeñado como gerente de producción del Laboratorio Veterinario VACO entre los años 1997 al 2000 y en la actualidad es investigador del Laboratorio Costarricense de Metrología. Ha participado en variados proyectos para el desarrollo de materiales de referencia, como materiales de referencia certificados en pH (2001- 2006) y en agua potable y la Implementación el servicio de calibración verificación de medidores de pH (2000 - 2001), ha participado en variados cursos en la temática metrología, tales como: calculo de incertidumbre y elaboración de materiales de referencia, tanto a nivel nacional como internacional. Asimismo tiene experiencia en sistemas de gestión de laboratorios bajo la norma ISO 17025.

MESSIER, Francois

(francois.messier@mddep.gouv.qc.ca) Realizó estudios de postdoctorado en McMaster University, Hamilton, Ontario, Canadá. Es Doctorado en Química, de 3er ciclo (1979), Magíster en Química (1976) y Titulado universitario en Química (1974) de la Universidad de Montreal, Montreal, Canadá. Actualmente se desempeña como Jefe de la División de contaminantes de alta toxicidad y es responsable de servicios analíticos y realiza investigación y desarrollo en el Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), que es una agencia del ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.

MIDDLEBROOK, Ken

(kmiddlebrook@caea.ca). Proficiency Testing Manager , Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories, Ottawa, Ontario, Canada

MITANI, Yoshito

(ymitani@cenam.mx) Es Ingeniero y con una maestría en Ingeniería de Arquitectura Naval de la Universidad Nacional de Yokohama, Japón (1972). Realizó

sus estudios de Doctorado en Ingeniería de Maquinaria de Precisión en la Universidad de Tokio, en Japón (1976), con una especialización en la Física del Estado Sólido en el Instituto de Física Teórica y Aplicada de la Universidad de Stuttgart, Alemania (1973-1975).

Desde 1992 a la fecha funge como Director del Área de Metrología de Materiales del Centro Nacional de Metrología. Participó en las actividades para la consolidación de la infraestructura metrológica del CENAM en el área de metrología de materiales, promoviendo el desarrollo de la Metrología en Química y de Materiales dentro del país, así como en el SIM (Sistema Interamericano de Metrología), en el cual fungió como el Presidente del Comité de Desarrollo Profesional del 1999 al 2005. A partir del 2002 participa en el proyecto del ANMET (APEC Network for Materials Evaluation Technology) promovido por el KRISSE dentro de las actividades del APEC, en representación del CENAM, y a partir de este año funge como el Presidente. Desde 2004 participa también en el Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia (CCQM) del CIPM, representado al CENAM como miembro pleno, y al Grupo ad-hoc para Metrología de Materiales coordinado por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas y NPL de Inglaterra. Actualmente es el Presidente de Comité de Especialidades en Ingeniería de Materiales de la Academia de Ingeniería de México. También es miembro de CITAC (Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry).

MORALES HERRERA, Sandra

(smorales@cenma.cl). Realizó estudios de Análisis Químico en el Centro de Formación Técnica INACAP entre los años 1998-2000, para luego obtener el título de ANALISTA QUÍMICO en el año 2002, posteriormente realizó estudios de Ingeniería en Química Industrial en el Instituto Profesional INACAP entre los años 2000-2003, para luego obtener el título de INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL en el año 2004. Se desempeña como ANALISTA QUÍMICO entre los años 2000-2005, ingresa al Centro Nacional del Medio Ambiente el año 2003, realiza curso de capacitación de ILAC G13:2000 y Elaboración de Materiales de Referencia en el Sector Químico en el Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Québec Canadá). En el año 2005 asume el cargo de Encargada de Laboratorio de Referencia Medio Ambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente, cargo que desempeña hasta la fecha.

MOORE, Serge

(serge.moore@mddep.gouv.qc.ca). Es Doctor en Química Analítica (1992) y Titulado en Ciencias con mención en Química (1985) de la Universidad de Montreal, Montreal, Canadá. Actualmente se desempeña como coordinador científico y Jefe de la División de caracterización espectrométrica (espectrometría de masas de alta resolución) del Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), que es una agencia del ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Su quehacer científico se encuentra centrado en la caracterización de contaminantes ambientales altamente tóxicos y asimismo procura el desarrollo científico y tecnológico del CEAEQ.

MORRIS, Andrew

(amorris@caea.ca). Data and Information Manager, Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories, Ottawa, Ontario, Canada

MUÑOZ, Jorge

(jmunoz@cenma.cl): Realizó estudios en química en la Universidad Tecnológica Metropolitana entre los años 1990-1995, para luego realizar estudios de Prevención de Riesgos y Medio Ambiente en la Universidad Tecnológica Metropolitana (1998-2000). Se ha desempeñado como químico en Laboratorios de empresas Esso Chile, Shell Chile y L'oreal Chile entre los años 1996-1998, 2000-2002, respectivamente. Se ha desempeñado como académico de la Facultad de Cs. Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente de la Universidad Tecnológica Metropolitana entre los años 1996-2004. Se ha desempeñado como asesor en implementación de Sistema de Gestión en Seguridad y Salud Ocupacional para Gerencia de Plantas, empresa Codelco Chile durante los años 2003-2005. Desde el año 2006 hasta la fecha se desempeña como supervisor de Laboratorio en el Laboratorio de Química Referencia Medio Ambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente, Chile.

ORDINE, Alberto P.

(ordine@cepel.br). Doctor en Metalurgia e Ingeniería de Materiales, desde el año 2003 hasta el 2005 trabaja en el Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO) como investigador. En la actualidad se desempeña como investigador en el Centro de Investigación de Energía Eléctrica (CEPEL). Sus áreas de investigación son corrosión y electroquímica.

PAZOS PÉREZ, Mabel

(mabel@inin.cu). Licenciada en Microbiología de la Univ. de La Habana y Master en Ciencias Microbiológicas, en ese mismo centro de estudios, Profesora Auxiliar Adjunta al Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Trabajó en el Instituto de Investigaciones en Ciencias Agrícolas como Investigadora en Ecología Microbiana, actualmente es Investigadora auxiliar y Consultora, en el Instituto de Investigaciones en Normalización vinculada a temas de Gestión de la Calidad aplicables a laboratorios y a diferentes empresas de la economía nacional. Ha impartido numerosos adiestramientos y tutorado tesis de pregrado, ha publicado más de 12 artículos y ostenta un premio nacional del Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente de Cuba.

PÉREZ URQUIZA, Melina

(meperez@cenam.mx). Estudió la carrera de químico farmacéutico biólogo en la Universidad Autónoma de Querétaro (1987-1992). La maestría (maestro en Farmacia, Química Farmacéutica) la realizó en la Universidad Nacional Autónoma de México (1992-1995). Estudió el Doctorado en Química (programa de doctorado en Química Analítica del medio ambiente y la contaminación en la Universitat de Barcelona (1998-2001), obteniendo además la Suficiencia de investigadora. Fungió como Profesora de Laboratorio de Biofarmacia, en la UNAM. (1994-1995). Ha realizado estancias en el grupo de analítica ambiental en el NIST (E.U.A, 1996-1997) y en el grupo de bioanalítica en el KRISSE (Corea, 2002). Ha participado en siete reuniones del grupo de CCQM OAWG. Ella trabaja en el Centro Nacional de Metrología (CENAM) desde 1995 y desde 2003 y hasta la fecha es Jefe de la división de Materiales Orgánicos, participando en el desarrollo y certificación de materiales de referencia y pruebas de aptitud en los sectores ambiental, alimenticio, pH, conductividad y gases, así como en diferentes análisis de alta confiabilidad. También participó en la implantación del sistema de calidad ISO 9000 en la división de materiales orgánico, capacitándose como asesor sobre los programas ISO/IEC 17025, y en las guías ISO serie 30 y guía 43.

PLATA TORRES, Maria Reyes.

Química Analítica del Departamento de Química Analítica y Tecnología de los Alimentos. Facultad de Química. Universidad de Castilla – La Mancha

REMONSELLEZ FUENTES, Francisco.

Doctor en Ciencias Biológicas c/m Microbiología, Universidad de Chile (c). Licenciado en Ingeniería en Biotecnología Molecular, Universidad de Chile; Ingeniero en Biotecnología Molecular, Universidad de Chile. Ha desarrollado docencia en los trabajos prácticos del curso de Microbiología que dicta la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Ha trabajado los últimos años en Arqueas utilizadas en procesos de biominería, algunos de sus resultados se han publicado en revistas como "Applied Environmental Microbiology" y "Microbiology".

RIOS CASTRO, Angel

(angel.rios@uclm.es). Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Córdoba (1983) y actualmente es Catedrático de Química Analítica en la Universidad de Castilla – La Mancha (Ciudad Real). Tiene publicadas dos monografías sobre Calidad en Laboratorios Analíticos, tema en el que ha participado en diferentes proyectos, organizado e impartido cursos en diversos países, habiendo sido invitado como experto en metrología en química.

RIU, Jordi

(jordi.riu@urv.net). Doctor en Química por la Universidad Rovira i Virgili (1999). Después de una estancia postdoctoral con el profesor Rasmus Bro en la Royal Veterinary and Agricultural University en Frederiksberg (Copenhague, Dinamarca), se incorporó como investigador en el departamento de Química Analítica y Química Orgánica de la Universidad Rovira i Virgili. Ha publicado 26 artículos científicos en revistas internacionales, realizado 25 comunicaciones en conferencias internacionales y dirigido 3 tesis doctorales. Sus líneas de investigación actuales incluyen la aplicación de diferentes técnicas quimiométricas y cualimétricas para la validación de métodos analíticos, y el desarrollo de sensores analíticos basados en nanotubos de carbono.

RIUS F., Francesc Xavier

(quimio@urv.net y fxavier.rius@urv.net). Doctor en Química por la Universidad de Barcelona (1982). Desde 1990 es catedrático de Química Analítica de la Universidad Rovira i Virgili en Tarragona. Responsable del equipo de investigación en Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores, participa en diversos proyectos científicos de ámbito nacional y europeo. Ha codirigido 12 tesis doctorales y publicado más de 120 artículos en revistas de la especialidad de difusión internacional. En el campo de la gestión universitaria fue Decano de la Facultad de Química y Vicerrector de Investigación de la URV. Fue responsable, durante los cursos 2002-03 y 2000-04, del programa de Mención de Calidad en el Doctorado de la Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación, ANECA. Actualmente es el director de la Escuela de Doctorado de la URV.

ROMERO SORIANO, Arturo

(aromero@correo.profepa.gob.mx). Egresado de la carrera de Química de Alimentos en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. En 1999 realizó estudios de especialización en diversos institutos de Japón para las disciplinas relacionadas con la administración de sistemas de calidad, así como de protección al ambiente. Se ha desarrollado como experto consultor para países de Centro América y el Caribe por la Agencia de Cooperación Internacional del Japón. Desde 1999 representa a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales ante los Comités Técnicos de la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), y en 2002 ocupó el cargo de Vicepresidente del Comité de Laboratorios de Pruebas. Forma parte del Padrón Nacional de Evaluadores de EMA como Evaluador Líder Técnico, renovando en 2003 su Cédula con la Norma 17025. Dentro de esta actividad ha evaluado laboratorios en la rama ambiental en México y Norteamérica. En su vida profesional ha ocupado puestos relacionados con la calidad en los sectores privados y públicos, donde en este último rubro a partir de 1995 pasó a formar parte de la SEMARNAT como Jefe de Calidad del Laboratorio Central del Instituto Nacional de Ecología. Posteriormente se encargó del Proyecto de Acreditación del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental, mismo que obtuvo su acreditación ante la EMA en el 2002. Actualmente es Director de Control de Calidad y Análisis en la Red de Laboratorios Regionales de la PROFEPA, que administra la Subprocuraduría de Inspección Industrial, donde se logró la certificación ISO 9001:2000 de los procesos de Inspección Industrial y la acreditación de tres laboratorios de la Red. Por otro lado, se encuentra coordinando técnicamente los reconocimientos de Aprobación de los Laboratorios de Tercera parte en las ramas de Residuos Peligrosos, Suelos Contaminados y Atmósfera.

SANTANDER ROMERO, Luis A.

Ingeniero Mecánico, fue responsable suplente del Laboratorio del Patrón Nacional de Presión y del Laboratorio del Patrón Nacional de Vacío, y responsable del Laboratorio del Patrón Nacional de Vacío del Centro Nacional de Metrología de México (CENAM). Representante del CENAM en el comité de opinión técnica de presión, temperatura y humedad de la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Evaluador en el Sistema Nacional de Calibración para la acreditación de laboratorios. Ha impartido cursos de actualización sobre presión y vacío, mantenimiento a laboratorios y realiza asesorías para la industria. Tiene variadas publicaciones y presentaciones en congresos en el área de la metrología de presión.

SEGUEL A., Rodrigo José

(rosequel@cenma.cl). Químico Ambiental y Doctor (c) en Química de la Universidad de Chile. Dentro de sus cursos de perfeccionamiento destacan, "Gestión e Implementación de un programa de pruebas de pericia", realizado en el Centro de Peritaje en Análisis Ambientales de Québec perteneciente al Ministerio de Medio Ambiente, Desarrollo Sostenible y Parques de Québec, Canadá en 2005, "Implementación de Políticas y Alternativas Tecnológicas Concernientes a la Protección de la Capa de Ozono", realizado en Tokio, Japón, 2003. Auditorias Internas de Sistemas de Gestión de Calidad, Según ISO 19011, Instituto Nacional de Normalización. Ha participado como Experto en la Asistencia Técnica del laboratorio de calidad del agua (PROTECOMA) perteneciente a la Autoridad Nacional del Ambiente (ANAM) de Panamá en el marco del Japan-Chile Partnership Programme - JCPP, 2006. En Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) ha sido Jefe de proyecto de "Estudio de contaminación de suelos de Arica", 2006. "Campaña de monitoreo de aguas superficiales y subterráneas planta Cerro Blanco" y "Campaña de monitoreo de suelos y material particulado sedimentable planta Cerro Blanco", para Cemento Polpaico S.A., 2004-2006. "Evaluación de Amoniaco en Ambientes Laborales de Agrosuper", 2005. Ha sido consultor en el proyecto de implementación de la NCh-ISO 17025. Actualmente se desempeña como Encargado de Proyectos y Servicios del laboratorio de Química y Referencia Medio Ambiental del Centro Nacional del Medio Ambiente.

SOSA VERA, Rita.

(rita@inin.cu). Licenciada en Química de la Univ. de la Habana. Investigador Auxiliar. Jefe Departamento de Química General del Instituto de Investigaciones en Normalización, desempeñándose como consultor líder y profesor principal en temas a fines a la gestión de calidad y la normalización en Cuba y en el extranjero. Evaluador líder y miembro del grupo nacional de EA del ONARC. Ha publicado más de 30 artículos científicos e imparte cursos de formación profesional y especialización para empresas y organismos.

TÉLLEZ LOZANO, Helena.

Técnico de calidad Laboratorio "Enovila, S.L." Córdoba, España

VALENTE, Laura A. das Neves

(lavalente@inmetro.gov.br). Magíster en Ciencias del Instituto Militar de Engenharia IME y graduada en Química de la Universidad Federal de Rio de Janeiro - UFRJ. Ejerce sus actividades en el área de Química Orgánica y Analítica de la División de Metrología Química del Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial de Brasil (INMETRO).

VERDUGO C., Rubén

(ruben.verdugo@inn.cl). Licenciado en Química. Químico, Fac. de Cs. Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. Magíster (e) en Gestión y Planificación Ambiental, ambos grados obtenidos en la Universidad de Chile. Ha realizado estudios avanzados de medio ambiente, sobre manejo de residuos industriales peligrosos en el Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, Japón, sobre Química Analítica y medioambiental en Washington State University, EE. UU y Especiación de Arsénico y Disruptores Endocrinos en el NIES Japón. Tiene varias publicaciones y presentaciones a congresos, y desde 1996 al 2005 se desempeña como químico en los laboratorios del Centro Nacional de Medio Ambiente, CENMA y en el 2004-2005 como Jefe del Laboratorio de Química y Referencia Medioambiental del Centro Nacional del medio Ambiente. Actualmente se desempeña como Jefe de la División de Metrología del Instituto Nacional de Normalización.

