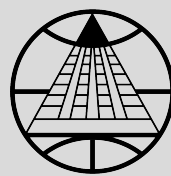

Eurachem 



CITAC
Cooperation on International
Traceability in Analytical Chemistry

Guía EURACHEM / CITAC

Trazabilidad Metrológica en la Medición Química

**Una guía para lograr resultados
comparables en medición química**

2ª Edición en Inglés

2019

1ª Edición en Español

2020

INTENTIONALLY BLANK

Guía Eurachem/CITAC: Trazabilidad Metrológica en la Medición Química

*Una guía para alcanzar resultados
comparables en medición química*

2ª Edición en Inglés (2019)
1ª Edición en Español (2020)

eurolab España

Editores

S L R Ellison (LGC, UK)
A Williams (UK)

Composición del Grupo de Trabajo*

S Ellison <i>Chair</i>	LGC, Teddington, UK
B Magnusson <i>Secretary</i>	Trollboken AB, Sweden
R Bettencourt da Silva	Univ. Lisboa, Portugal
W Bremser	BAM, Germany
A Brzyski	Eurachem Poland
E Christie	Eurachem Ireland
R Kaarls	Netherlands
R Kaus	Eurolab DE, Germany
I Kuselman	CITAC
I Leito	Univ Tartu, Estonia
O Levbarg	Ukrmetrteststandart, Ukraine
R Macarthur	FERA, UK
P Pablo Morillas	EUROLAB-España, Spain
F Pennechi	CITAC
T Naykki	SYKE, Finland
P Yolcu Omeroglu	Eurachem TR, Turkey
O Pellegrino	IPQ/DMET, Portugal
M Rösslein	EMPA St. Gallen, Switzerland
P Robouch	JRC, EU
E Sahlin	RISE, Sweden
A Van der Veen	NMI, Netherlands
M Walsh	Eurachem Ireland
W Wegscheider	Montan Universität Leoben, Austria
A Williams	UK
R Wood	RSC, UK

*En el momento de la aprobación del documento

Agradecimientos

Esta edición ha sido elaborada principalmente por un grupo de trabajo conjunto Eurachem / CITAC con la composición que se muestra (derecha). Los editores agradecen a todas estas personas y organizaciones y a otras personas que han contribuido con comentarios, consejos y asistencia.

La elaboración de esta guía fue subvencionada en parte por un contrato con el Departamento de Negocios, Energía e Estrategia Industrial del Reino Unido como parte del Programa de Metrología Química y Biológica.

Citación

Esta publicación debería como sigue*:

S L R Ellison and A Williams (Eds) Eurachem/CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical measurement (2nd ed. 2019). ISBN: 978-0-948926-34-1. Disponible en www.eurachem.org.

*Sujeto a los requisitos de la revista

Guía Eurachem/CITAC: Trazabilidad metrológica en la Medición Química

Prefacio

La medición sustenta una amplia gama de actividades socioeconómicas, tanto nacionales como internacionales. Todos los días, miles de mediciones químicas respaldan las decisiones sobre seguridad alimentaria, salud y protección del medio ambiente. Para que las barreras técnicas al comercio puedan ser minimizadas el mercado global también necesita mediciones precisas y fiables. En todos estos sectores, el concepto de "testado una vez, aceptado en todas partes" es cada vez más importante, y la necesidad de resultados de medición fiables que puedan compararse en el espacio y el tiempo nunca ha sido tan grande. Las mediciones fiables dependen de manera crítica de personal competente, de procedimientos validados y probados, de sistemas de calidad exhaustivos y de trazabilidad a las referencias de medición apropiadas. El reconocimiento de estos requisitos se pone de manifiesto por la creciente adopción de normas y sistemas de calidad de medición, como la acreditación de laboratorio según ISO / IEC 17025: 2017 [1], o los requisitos BPL y BPF de la industria farmacéutica.

Para lograr la comparabilidad de los resultados en el cualquier lugar y momento, es esencial vincular todos los resultados de medición individuales a algún patrón de referencia o medición común y estable. Los resultados se pueden comparar a través de su relación con esa referencia. Esta estrategia de vincular los resultados con una referencia se denomina "trazabilidad metrológica".

El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [2] define la trazabilidad metrológica como:

“propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.”

Esta definición implica la necesidad de un esfuerzo a nivel nacional e internacional para proporcionar patrones de medida ampliamente aceptados, y a nivel de laboratorio individual para demostrar los vínculos necesarios con esos patrones. En consecuencia, la demostración de la trazabilidad metrológica adecuada es un requisito de ISO / IEC 17025: 2017 [1].

A nivel internacional, la comparabilidad entre los sistemas de medición nacionales se mejora continuamente mediante la intercomparación de patrones de medida a nivel de los Institutos Nacionales de Metrología (INM). En 1999, los países miembros de la Convención del Metro firmaron un acuerdo de reconocimiento mutuo en respuesta a la necesidad de un esquema abierto, transparente e integral para ofrecer a los usuarios información cuantitativa fiable sobre la comparabilidad de los servicios nacionales de metrología.

Los laboratorios individuales de medición y ensayo desempeñan su papel mediante el uso meticuloso de patrones de medida apropiados y otras referencias para la calibración y el control de sus procesos de medición. Sin embargo, en un entorno cada vez más regulado, los laboratorios están sometidos a una mayor presión para demostrar que el uso de patrones de medida (incluidos los materiales de referencia certificados y cualquier otra referencia) es de hecho apropiado y suficiente...

Esto es particularmente cierto en química analítica. Muchas de las magnitudes físicas utilizadas en la medición química de rutina se basan en sistemas de calibración y trazabilidad extensivos y

efectivos, lo que hace que el establecimiento de la trazabilidad de estas cantidades sea relativamente sencillo. Sin embargo, los valores de las magnitudes químicas involucradas se obtienen generalmente de una amplia gama de materiales de referencia y datos con origen y procedencia variables, que requieren un cuidado y juicio especiales en la selección de referencias. Las mediciones químicas también suelen requerir la confirmación de identidad, así como la determinación de la cantidad. Otro desafío es la medición de una especie en matrices complejas, lo que puede influir en el valor aparente de la especie medida. Además, no es raro que surjan resultados químicos útiles a partir de la medición de mensurandos empíricos, por ejemplo, "cadmio extraíble" (a veces llamados mensurandos definidos operativamente). En tales circunstancias, no siempre es tan sencillo identificar los requisitos de trazabilidad o demostrar que la trazabilidad es la adecuada.

En consecuencia, el propósito del presente documento es proporcionar orientación para identificar los requisitos de trazabilidad y establecer la trazabilidad de los resultados de la medición y de los ensayos. El documento describe un conjunto coherente de principios que los laboratorios pueden aplicar para establecer la trazabilidad de sus resultados de medición, y presta especial atención al uso de referencias apropiadas para magnitudes químicas.

La primera edición de esta Guía se publicó en 2003. Esta segunda edición modifica la Guía para reflejar la terminología revisada introducida en la tercera edición del VIM [2]. Se puede encontrar una discusión detallada de la terminología VIM revisada en la Guía Eurachem "Terminología en Medición Analítica: Introducción a VIM 3" [3].

Contenidos

Guía Eurachem/CITAC: Trazabilidad metrológica en la Medición Química	i
Prefacio	i
Prefacio a la primera edición española	iii
Contenidos	1
1 Alcance y ámbito de aplicación	3
2 Introducción	3
3 Principios de trazabilidad metrológica	6
3.1 Mensurandos, procedimientos y resultados	6
3.2 Unidades, patrones y escalas de medición	6
3.3 Calibración	7
3.4 Efectos sobre los resultados de medición	8
3.5 Control de condiciones fijas	8
3.6 Control de variables con patrones de calibración	9
3.7 Las referencias comunes permiten definiciones arbitrarias	11
3.8 El rol del desarrollo de métodos	11
3.9 El rol de la validación de métodos	12
3.10 Trazabilidad e incertidumbre de medida	12
4 Trazabilidad metrológica: La definición internacional	14
5 Sistema internacional de magnitudes y unidades (SI)	15
6 Establecer trazabilidad	16
6.1 Actividades fundamentales para establecer la trazabilidad	16
6.2 Especificar el mensurando y la incertidumbre requerida	16
6.3 Elección de un procedimiento adecuado	17
6.4 Validación	18
6.5 Importancia de las diferentes magnitudes de influencia	19
6.6 Elección y aplicación de patrones de medida apropiados	20
6.7 Evaluación de la incertidumbre	20

7 Elección de la referencia	21
7.1 Introducción	21
7.2 Mediciones físicas	21
7.3 Confirmación de la identidad	21
7.4 Calibración con materiales de referencia certificados	22
7.5 Calibración con otros materiales	23
7.6 Calibración con datos de referencia	24
7.7 Materiales de referencia para el desarrollo, validación y la verificación de métodos	24
7.8 Evaluación de la trazabilidad de los materiales de referencia comerciales	25
8 . Cómo se comunica la trazabilidad	25
9 Conclusión	26
Apéndice: Ejemplos de determinación de la trazabilidad	27
A1. Preparación de un patrón de calibración	28
A2. Liberación de cadmio en productos cerámicos	32
Bibliografía	38

1 Alcance y ámbito de aplicación

1.1 Esta Guía provee una orientación detallada para el establecimiento de la trazabilidad metrológica en el análisis químico cuantitativo, de acuerdo con la definición del Vocabulario Internacional de Metrología (VIM según sus siglas en inglés) [2]. Si bien está dirigida a laboratorios de análisis y ensayo que realicen mediciones químicas, es esperable que sus principios apliquen tanto al análisis de rutina como a la investigación básica. Adicionalmente, este documento pretende ayudar a los laboratorios a cumplir los requisitos de trazabilidad de los resultados establecidos en la ISO/IEC 17025 [1].

1.2 Algunas áreas comunes donde se precisan mediciones químicas, y en las cuales es posible aplicar los principios de esta Guía, son:

- Control de calidad y aseguramiento de calidad en industria manufacturera;
- Mediciones y ensayos para conformidad regulatoria;
- Mediciones y ensayos que utilizan un procedimiento previamente acordado;
- Calibración de patrones e instrumentos de medida;
- Mediciones asociadas con el desarrollo y certificación de materiales de referencia;
- Investigación y desarrollo.

1.3 Si bien esta Guía aborda la incertidumbre de medida y la validación de métodos en cuanto a su rol en la trazabilidad, no pretende realizar una descripción detallada sobre ninguno de estos temas. Los lectores son dirigidos a la sección Bibliografía para obtener información adicional. Para más detalles sobre terminología puede consultarse la Guía Eurachem “Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3” [3] y para la validación de métodos puede consultarse la Guía Eurachem “Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics” [4]. En la Lista de Lectura de Eurachem, disponible en <http://www.eurachem.org>, pueden encontrarse referencias adicionales.

1.4 La trazabilidad de las medidas es necesaria, pero no suficiente, para obtener resultados fiables; otras acciones son necesarias. Por consiguiente, en esta Guía se asume que, ya sea en la realización de mediciones o en la evaluación del desempeño del procedimiento de medición, se llevan a cabo acciones de aseguramiento y control de la calidad para asegurar que el proceso de medición sea estable y esté bajo control. Estas acciones normalmente incluyen, por ejemplo, la calificación adecuada del personal, el mantenimiento apropiado del equipamiento y de los reactivos, el uso de procedimientos de medición documentados y gráficos de control. La Referencia 6 provee información adicional sobre procedimientos de aseguramiento de la calidad analíticos.

2 Introducción

2.1 Tener buenos resultados analíticos es esencial para la toma de decisiones fiables. Una característica clave de un buen resultado es su comparabilidad; la habilidad de comparar resultados de forma significativa, independientemente de donde se originen. La comparabilidad está proporcionada, entre otras cosas, por la trazabilidad a un conjunto consistente y acordado de escalas y unidades de medida. Para la mayoría de los resultados de mediciones químicas, la mejor manera de proveer esto es a través del SI, el sistema internacionalmente aceptado de unidades [5].

Si bien es reconocido que otras unidades pueden ser requeridas, esta Guía generalmente asumirá que las mediciones se expresarán, o estarán relacionadas con las unidades del SI.

2.2 La trazabilidad no es un concepto nuevo en análisis químico. Previo a la aparición de las técnicas instrumentales y de automatización, la titulación y la gravimetría eran los caballos de batalla del laboratorio químico y por más que el analista medio pudiera no referirse explícitamente o reconocer la importancia de la incertidumbre o la trazabilidad, los elementos fundamentales para su realización estaban presentes. Por ejemplo, la preparación y calibración de soluciones volumétricas recibió, y aún recibe, gran atención, incluyendo su vínculo al SI. Para el caso de procedimientos de medición más complejos, la identificación de los requisitos de trazabilidad, o la demostración de que la trazabilidad implementada es adecuada, no es tan directa. En este sentido, el propósito de este documento es proporcionar orientación para la identificación de requisitos y el establecimiento de una adecuada trazabilidad.

2.3 El rol de la trazabilidad en las mediciones químicas ha sido ampliamente discutido tanto en grupos de trabajo como en la literatura. Este documento se basa en los siguientes principios, los cuales se encuentran completamente alineados con la definición de trazabilidad del VIM:

- El desarrollo del método establece un procedimiento de medición para la obtención de un estimador aceptable del valor del mensurando. Este procedimiento de medición incluye una ecuación que describe como calcular un resultado de medición a partir de otras cantidades medidas, y especifica las condiciones bajo las cuales se espera que esta ecuación sea aplicable;
- La validación demuestra que esta ecuación y conjunto de condiciones son suficientemente completos para el propósito en cuestión.

El establecimiento de la trazabilidad asegura que los valores de estas cantidades medidas y los valores de las condiciones especificadas están relacionados con estándares adecuados. Esto se alcanza mediante la calibración usando estándares de medición apropiados. La calibración es esencial para las cantidades críticas en la medición (véase sección 6.5); el control requerido puede ser menos riguroso para valores menos críticos.

Estos principios básicos se resumen en el Cuadro 1, los cuales son discutidos en detalle en la sección **Error! Reference source not found.**, y relacionados con la definición internacionalmente aceptada de trazabilidad en la sección 4.

2.4 Este documento identifica los siguientes elementos

Cuadro 1. Resumen de principios básicos

1. Se asume que una estimación aceptable de y del valor del mensurando se obtiene a partir de

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \Big|_{x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_n} \quad [1]$$

es decir, y es calculado a partir de $x_1 \dots x_m$ mediante una función f , la cual es válida bajo condiciones de medición especificadas por $x_{m+1} \dots x_n$.

2. Durante la validación se evalúa que esta ecuación es suficiente utilizando pruebas adecuadas.
3. En estas condiciones y es considerada trazable a $x_1 \dots x_n$
4. Dado que la Ec. 1 es suficiente, todo lo necesario para la completa trazabilidad a referencias adecuadas es que todos los valores x_1 a x_n sean por sí mismos valores trazables o definidos. *

En la práctica, es suficiente asegurar que los valores x_1 a x_n están bajo suficiente control para proveer la incertidumbre requerida en y . Para valores críticos, esto requiere la calibración trazable a valores de referencia. Para valores menos críticos, un control menos exigente puede ser adecuado.

*"Valores definidos": por ejemplo, factores de conversión de unidades, constantes matemáticas o valores de constantes utilizadas para relacionar algunas unidades del SI a constantes fundamentales.

clave para establecer la trazabilidad como:

- i) Especificación del mensurando, el alcance de las mediciones y la incertidumbre de medida diana [7];
- ii) Elección de un método adecuado para la estimación de este valor, es decir, un procedimiento de medición con un cálculo asociado – una ecuación – y condiciones de medición;
- iii) Demostración mediante validación, que el cálculo y las condiciones de medición incluyen todos los “parámetros de influencia” (representados por los valores x_1 a x_n en el Cuadro 1) que afectan significativamente el resultado, o el valor asignado a un estándar;
- iv) Identificación de la importancia relativa de cada parámetro de influencia;
- v) Elección y aplicación adecuada de los estándares de medición;
- vi) Estimación de la incertidumbre.

Estas actividades son discutidas de forma individual en las secciones 6 y 7. Adicionalmente, otros documentos de esta serie proveen directrices sustanciales. En particular, la Guía Eurachem/CITAC “Guide to Quality in Analytical Chemistry” [6] describe la implementación de sistemas de calidad para mediciones químicas. La Guía Eurachem “The Fitness for Purpose of Analytical Methods” [4] suministra orientación exhaustiva sobre la validación de métodos (ítem iii) arriba), mientras que la Guía Eurachem/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” [8] describe la evaluación de la incertidumbre de medida en detalle (ítem vi). En la presente Guía, este grado de detalle no es reproducido, sino que cada uno de estos temas especiales es discutido brevemente para identificar su rol en el establecimiento de la trazabilidad.

3 Principios de trazabilidad metrológica

3.1 Mensurandos, procedimientos y resultados

3.1.1 Un *mensurando* es una “cantidad que se pretende medir”, como lo son masa, volumen o concentración. Es críticamente importante que la cantidad a ser medida esté definida de forma clara y sin ambigüedades. Por ejemplo, un volumen es definido para una temperatura específica y una concentración se refiere a un analito y especie química particular. Algunos mensurandos son definidos en términos del procedimiento utilizado; por ejemplo, el “plomo extraíble” requiere la especificación de condiciones de extracción*. (Los mensurandos definidos en términos de un procedimiento ocasionalmente se denominan “empíricos” o “definidos operacionalmente”, en comparación con un mensurando “racional” el cual puede describirse sin una referencia a un procedimiento específico).

3.1.2 Los *procedimientos* de medición pretenden proporcionar *estimadores* de los valores de los mensurandos. Los procedimientos son desarrollados y documentados de tal forma que provean estimadores fiables, y a efectos de este documento se asumirá que se acepta que el procedimiento proporciona un estimador adecuado para el propósito en cuestión, y que incorpora todas las condiciones y correcciones de medición necesarias.

3.1.3 Los *resultados* son valores asignados a los mensurandos tras la medición de los ítems de ensayo utilizando un procedimiento apropiado. Por consiguiente, los resultados son una estimación de los mensurandos. Los resultados poseen atributos tales como incertidumbre, y como se expondrá, trazabilidad.

3.2 Unidades, patrones y escalas de medición

3.2.1 La comparación significativa entre resultados de medición únicamente es posible si los resultados están expresados en la misma *unidad*. Esto se alcanza al citar resultados de medición como múltiplos de una unidad dada; por ejemplo, una masa de 2.1 kilogramos tiene una masa igual a 2.1 veces la masa del kilogramo internacional. La masa del kilogramo internacional es la “unidad de masa”. Claramente, para poder expresar una masa como múltiplo de la otra, ambas deben ser comparadas. Es impráctico comparar todas las masas con el kilogramo internacional. Por lo tanto, comúnmente esta comparación es realizada indirectamente a través de los estándares de medición, los cuales a su vez son calibrados contra otros estándares. Esto genera una cadena de comparaciones hacia la unidad primaria relevante o a una “materialización” aceptada de una unidad. La función principal de la trazabilidad es proveer acceso a unidades de medida consistentes a través de estándares de medición; sin esta, no hay mediciones significativas.

3.2.2 Una *escala* de medición es simplemente un método acordado para el uso de las unidades de medida y la definición de un origen (un punto “cero”). La masa, la longitud y la concentración son expresados utilizando una escala de medición lineal con cero en el origen (son “escalas racionales”); el pH, por ejemplo, es una escala logarítmica que toma como referencia la actividad del ion hidrógeno igual a 1. Cuando dos resultados son descritos como pertenecientes a “la misma escala de medición”, ambos son expresados en las mismas unidades y utilizando el mismo origen.

* Estrictamente, “plomo extraíble” típicamente es utilizado como una abreviación de términos más específicos como “cantidad de concentración ...” o “fracción de masa...” de plomo extraíble.

3.3 Calibración

3.3.1 En la sección 2.4 se indica que la calibración es un proceso fundamental en el establecimiento de la trazabilidad. En la práctica, la trazabilidad a estándares de medición apropiados es alcanzada a través de la calibración. Los próximos párrafos examinan la definición de calibración internacionalmente aceptada y discute la calibración de secciones de un sistema de medición y de sistemas de medición enteros.

3.3.2 La calibración es descrita por VIM como el proceso de establecimiento de la relación entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medición y los valores proporcionados por patrones de medida.

3.3.3 La calibración puede ser (y usualmente es) aplicada a partes de un sistema de medición. En particular, los instrumentos normalmente se calibran aisladamente y luego son utilizados como parte de un sistema de medición mayor. Algunos ítems como balanzas y termómetros son calibrados con menos frecuencia porque son relativamente estables a medio plazo; otros instrumentos como equipos de GC o ICP tienden a variar en mayor medida y por lo tanto habitualmente se calibran con mayor frecuencia, usualmente en la misma tanda analítica que un lote de muestras de ensayo. Con este propósito, se pretendería utilizar un compuesto químico puro como material de calibración, si bien este puede ser adicionado a una matriz similar a las muestras para reducir efectos de la matriz. En estas circunstancias, los valores de los estándares de medición aparecerán en el cálculo del resultado (quizá indirectamente) y por lo tanto está claro que el resultado es trazable a estos valores de referencia.

3.3.4 En algunas ocasiones, los estándares de calibración se someten al proceso de medición completo. Por ejemplo, un material de referencia en matriz puede ser analizado al mismo tiempo que las muestras de ensayo y ser utilizado para corregir los resultados, o una cantidad conocida del material (un “fortificado”) puede ser utilizado para estimar y corregir mediante la recuperación analítica real, u otros efectos, durante el análisis del lote. Si se emplean estos procedimientos claramente el valor de referencia del material o la cantidad “fortificada” deben aparecer en el cálculo del resultado, quizá a través de un “factor de recuperación”, y, por consiguiente, los resultados son trazables al valor usado.

Nota: Este procedimiento asume implícitamente que la recuperación de fortificación es una corrección suficiente. Véase también la nota sobre fortificación en la sección 6.4.1.

3.3.5 Una última situación es también concebible. Es posible que durante el desarrollo y la validación del método se decida aplicar una corrección fija para todas las futuras mediciones, en base a lo observado con un material de referencia particular que no es utilizado para calibración regular diaria. Esto también representa una calibración, y dado que el valor aparece en el cálculo de cada resultado, tiene significado referirse a la trazabilidad al valor en cuestión.

Nota: Esto no debería confundirse con un chequeo de sesgo común utilizando, por ejemplo, un MRC en matriz, el cual no genera una corrección aplicada a los resultados.

3.3.6 Nótese que una calibración sólo permanece válida mientras que el instrumento se mantenga estable. En la práctica, esto se asegura mediante un control de calidad adecuado, y los intervalos de recalibración deben contemplar el grado de deriva.

3.4 Efectos sobre los resultados de medición

3.4.1 Toda medición puede considerarse como una o más determinaciones combinadas para dar un resultado bajo condiciones especificadas. Por ejemplo, el análisis de una muestra de suelo para la determinación de contaminantes típicamente incluye la determinación cuantitativa de la masa de suelo tomado, y la concentración de analito en un volumen medido de disolución conteniendo un extracto de la muestra. Todos estos parámetros son calificados en cierto grado por las condiciones de la medición. La masa es determinada por pesaje, ya sea en aire (“masa convencional”) o en vacío; el volumen es usualmente tomado como “volumen a 20 °C” y las condiciones de extracción – ya sea para extracción completa o para una extracción parcial definida – son típicamente definidas en términos de tiempo, disolvente y temperatura. La masa, concentración y quizá volumen pueden claramente variar de una medición a la siguiente, a medida que se tomen muestras de diferentes tamaños – estos son los valores medidos de las “variables” en el cálculo del resultado final. Las condiciones de extracción, entre otras, usualmente se mantienen próximas a sus valores nominales y no se espera que cambien; son condiciones fijas y normalmente no se incluyen en el cálculo.

3.4.2 Para un procedimiento de medición dado, si las condiciones fijas cambian, también lo hará el valor del resultado. Por ejemplo, si las condiciones de extracción cambian significativamente con respecto al procedimiento, el resultado será erróneo, del mismo modo que si los valores de masa o concentración estuvieran equivocados. Por lo tanto, tanto las condiciones fijas requeridas para la medición, como los otros valores medidos obtenidos e incluidos en el cálculo del resultado, afectan al resultado analítico. Si las condiciones fijas o las cantidades medidas de las variables son incorrectas, también lo será el resultado. Estos valores medidos, estén incluidos en el cálculo o entre las condiciones especificadas, son los valores de todos los “parámetros de influencia” para la medición – todas tienen influencia en el resultado y deben ser controladas. Resulta más simple evaluar en primera instancia como se controlan las condiciones de medición fijas; el control de los parámetros viables será tratado más adelante.

3.5 Control de condiciones fijas

3.5.1 Si dos analistas desean obtener la misma lectura para una medición, la forma más simple de alcanzarlo es usar el mismo instrumento de medición. Continuando con el ejemplo de análisis de suelo con un único aspecto físico de la medición, si bien es importante tener un tiempo de extracción consistente, entonces los dos analistas podrían simplemente usar el mismo reloj para determinar el tiempo de extracción. Si esto se realiza, es posible decir que todos los tiempos de extracción, y consecuentemente todos los resultados analíticos, son trazables al tiempo proporcionado por el reloj; el reloj provee el estándar de medición para el tiempo.

3.5.2 Esto funciona correctamente, y – por lo menos para el procedimiento dado – sin tener si quiera en cuenta si el reloj funciona correctamente. Mientras que el reloj sea consistente y todas las personas involucradas utilicen el mismo reloj y controlen el mismo intervalo de tiempo (es decir, cada resultado es trazable al intervalo de tiempo de extracción del reloj), todos compartirán un conjunto de condiciones consistentes, y el tiempo de extracción no generará una dispersión de los resultados.

3.5.3 Si se precisa un control estricto, esto se torna inviable muy rápidamente; es claramente poco práctico que todos los científicos utilicen el mismo reloj en diferentes momentos y lugares. Lo que se precisa en su lugar es un conjunto de relojes que muestren el mismo tiempo. En la práctica, la forma más simple de alcanzar esto es asegurar que todos los relojes sean comparados

con un reloj maestro y que se demuestre que indican el mismo intervalo, o que se corrijan para que el intervalo correcto pueda ser deducido a partir de la lectura de cada reloj (esto es la “calibración” contra el reloj patrón). Cada analista usando su propio reloj entonces genera el mismo tiempo de extracción. Ahora es posible decir no solo que los resultados de cada analista son trazables al intervalo de su propio reloj, sino que también son todos trazables al reloj patrón. Esta es la trazabilidad a un solo estándar de medición – el reloj patrón, en este ejemplo – que genera mediciones consistentes en los diferentes laboratorios.*

3.5.4 Esto lleva a un principio clave:

- *la trazabilidad a un patrón de medida común permite que los laboratorios obtengan el mismo conjunto de condiciones fijas requerido para las mediciones.*

A su vez, esto minimiza la variación debida a los cambios en las condiciones fijas de medición.

3.5.5 Los conceptos planteados en esta sección también aplican cuando es preciso que las condiciones de medición varíen de forma programada. Por ejemplo, cuando se aplica una “rampa” a la temperatura de una columna cromatográfica, los tiempos, temperaturas y las velocidades caen dentro de la categoría de “condiciones de medición” especificadas en el procedimiento seleccionado.

3.6 Control de variables con patrones de calibración

3.6.1 Aplican principios muy similares a los expuestos cuando se miran las variables de medición incluidas en el cálculo del resultado, pero el panorama es más complejo dado que no se espera que los valores sean fijos, sino que sean de alguna manera “consistentes”. En particular, es preciso que cada uno utilice una escala de medición consistente. Esta “consistencia” es alcanzada al usar el mismo estándar de calibración para mediciones sucesivas. La siguiente discusión desarrolla este concepto. Por simplicidad, solo se muestra una referencia, aunque por supuesto que la mayoría de las mediciones depende de varias.

3.6.2 Considere dos laboratorios, A y B, llevando a cabo mediciones, en líneas generales, sobre el mismo tipo de muestras (ver Figura 1). Cada uno calibra su equipamiento usando estándares de medición con una concentración nominal conocida (x_1 y x_2 respectivamente). Ellos calculan sus respectivos resultados y_1 y y_2 a partir de una ecuación de calibración que incluye los respectivos valores de x . En cada caso, el resultado y es una función del valor de referencia x (usualmente como un simple múltiplo si se asume una respuesta lineal). El valor de referencia x , por supuesto, provee las unidades de medida. Cuando este tipo de relación existe – cada valor se calcula a partir de otro valor de referencia – el valor calculado puede siempre declararse trazable al valor de referencia⁺. En este caso, y_1 es trazable a x_1 , mientras que y_2 es trazable a x_2 , aunque hasta ahora esto tiene pocas consecuencias.

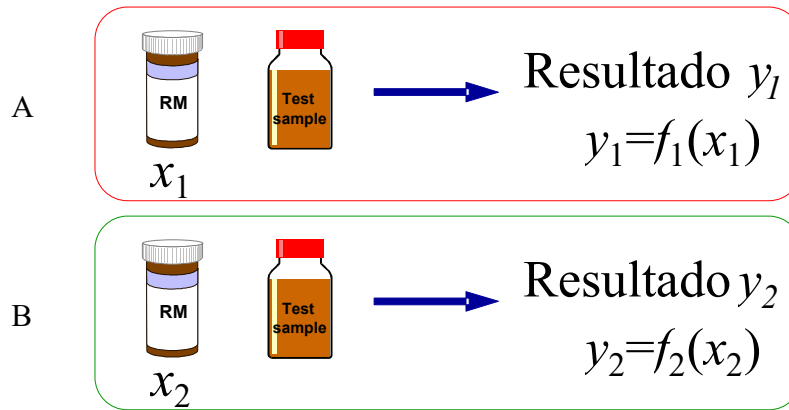
3.6.3 La cuestión importante es la relación entre y_1 y y_2 . Si bien los valores de y_1 e y_2 son (usualmente) diferentes, ¿es la diferencia genuina o simplemente debida al uso de referencias

* Es claro que, en la práctica, raramente se precisan relojes completamente calibrados; hacer controles simples contra una señal de tiempo es generalmente adecuado para intervalos de tiempo típicos. Pero el principio es el mismo: todos los relojes son comparados con una única referencia.

⁺ Para apoyar una declaración de trazabilidad según la definición del VIM, y para ser de utilidad práctica, también es preciso que la incertidumbre asociada a y sea conocida.

diferentes? Claramente, como se presenta en la Figura 1, no hay una base para comparar estos resultados; decididamente no podemos escribir una ecuación matemática que pudiera mostrar, por ejemplo, y_1 en términos de y_2 .

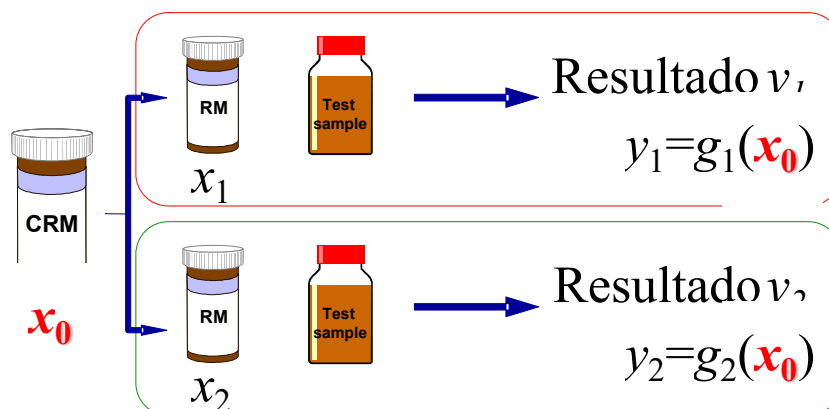
Figura 1



3.6.4 Sin embargo, en el caso de que ambos estándares de calibración sean calibrados frente a una referencia común, su comparación sí tiene significado (Figura 2). Ahora ambos resultados derivan del mismo valor (x_0) y tendrán la misma unidad de medida (la misma escala y unidad que x_0) por lo que la comparación directa entre y_1 y y_2 no solo será posible, sino que también tendrá significado. Por supuesto que, por analogía, x_0 también podría obtenerse a partir de una referencia aún mayor para permitir comparaciones globales.

3.6.5 En este escenario, la trazabilidad no vuelve a estos resultados idénticos; después de todo, para muestras diferentes estos resultados generalmente serían diferentes. No obstante, la trazabilidad a partir de la calibración permite una comparación con significado al asegurar la “consistencia” a las unidades de medida.

Figura 2



3.6.6 Esta discusión ilustra dos principios adicionales:

- *cuando un resultado es calculado a partir de un valor de referencia, es trazable a este valor;*
- *la trazabilidad a referencias comunes permite comparaciones significativas entre resultados.*

3.7 Las referencias comunes permiten definiciones arbitrarias

3.7.1 Aunque este punto sea abstruso, existe otra implicación de la trazabilidad a una referencia común de importancia en metrología. Volviendo a la figura 2, en principio, se vuelve posible obtener directamente una relación matemática entre y_1 e y_2 en la cual el valor de x_0 sea eliminado (por lo menos en primer grado). Por ejemplo, en el caso simple de respuestas lineales, la relación y_1/y_2 no contiene x_0 (aunque en la situación de la Figura 1 simplemente incluiría ambos x_1 y x_2). Como consecuencia de esto, si se asegura la trazabilidad a una referencia común, el valor de la referencia común puede, en principio, ser definida arbitrariamente sin afectar la relación entre resultados finales. Este es un resultado muy útil; el kilogramo internacional es simplemente una referencia arbitraria como esta, y sin trazabilidad a este Prototipo Internacional*, no habría una base para la comparación de las determinaciones de masa a nivel mundial.

3.8 El rol del desarrollo de métodos

3.8.1 El desarrollo de métodos típicamente produce un procedimiento de operación estándar incorporando un conjunto de instrucciones para la ejecución de una medición, un conjunto de condiciones de medición que definen los valores de parámetros que deben mantenerse estables, y una ecuación a partir de la cual se calcula el resultado usando los valores de los parámetros medidos. Provee una ecuación adecuada, la cual se espera que genere resultados consistentes siempre y cuando las condiciones especificadas estén correctamente fijadas y sean estables. La consecuencia es que, si los valores de todos estos parámetros son trazables a referencias estables, los resultados serán consistentes.

3.8.2 No obstante, esta expectativa se basa invariablemente en algunas suposiciones; específicamente, la linealidad de la respuesta y estar exento de sesgo global y otros efectos significativos. Si estos supuestos no se cumplen, por ejemplo, debido a la presencia de efectos insospechados, los resultados no serán confiables y usualmente serán incorrectos. La experiencia práctica indica claramente que los efectos desconocidos son frecuentes y de gran magnitud, por lo tanto, esta suposición debería ser evaluada.

* Actualmente el mencionado Prototipo Internacional ya no constituye la referencia arbitraria del kilogramo. Una reformulación de dicha unidad llevada a cabo en la vigesimosexta Conferencia General de Pesos y Medidas en el año 2018 traza directamente la unidad (kg) a una constante de la naturaleza, a la constante de Planck en lugar de a un objeto físico.

3.9 El rol de la validación de métodos

3.9.1 La validación de métodos, entre otras funciones importantes relacionadas a la adecuación de desempeño, es un mecanismo utilizado para evaluar estas suposiciones críticas. Esto busca responder si las suposiciones son válidas revisando el modelo de medición y realizando pruebas experimentales sobre las suposiciones, por ejemplo, mediante el ensayo de materiales de referencia adecuados o mediante la comparación con el resultado obtenido por un procedimiento independiente. Un chequeo de sesgo global busca evidencia de un sesgo significativo; los estudios de recuperación buscan evidencia de pérdida de material (y puede proveer información de otros sesgos); los chequeos de linealidad buscan información sobre diferencias significativas con una respuesta lineal; la evaluación de robustez u otros estudios similares evalúan la presencia de efectos adicionales, etc.

3.9.2 Cuando se descubre la presencia de un efecto, el procedimiento debe ser modificado y sujeto a desarrollo y validación adicional. Tal modificación puede presentarse en tres formas básicas:

- eliminación del efecto (por ejemplo, modificando las condiciones de digestión para eliminar la precipitación en análisis elemental);
- Reducción de la variación causada por el efecto al agregar o reducir un rango de control. Por ejemplo, puede ser necesario especificar una temperatura operacional particular o un rango de temperaturas para reducir la variación;
- corrección del efecto incluyéndolo en el cálculo del resultado.

Nótese que las últimas dos modificaciones tienen el efecto de introducir otra medición en el procedimiento; esto es otro factor que requiere trazabilidad.

3.9.3 Cuando no se encuentran efectos significativos, el procedimiento se considera validado y puede ser utilizado sin modificación; la ecuación, y la especificación de las condiciones de medición, pueden ser aceptadas como una base suficiente para la medición. Como consecuencia, el procedimiento ahora incluye explícitamente todos los factores para los cuales se conoce que se requiere trazabilidad – no hay otros efectos significativos conocidos. Si se alcanza la trazabilidad de todos los efectos identificados a referencias adecuadas, entonces es esperable que el procedimiento produzca resultados consistentes.

3.9.4 El rol de la validación en la implementación de la trazabilidad consiste en probar si el procedimiento está lo suficientemente bien definido e incorpora todos los requisitos de trazabilidad necesario.

3.10 Trazabilidad e incertidumbre de medida

3.10.1 En la Figura 2, los dos analistas han alcanzado el punto donde una comparación entre sus resultados es por lo menos significativa. No obstante, si ellos quieren decidir con cierto grado de confianza que una muestra tiene un nivel mayor del analito que otra (y no son simplemente resultados diferentes), una pieza adicional de información es esencial. Es necesario conocer la incertidumbre de medida.

3.10.2 La incertidumbre de medida se aborda con gran detalle en otras publicaciones [8,9] y no será descrita en detalle aquí. Para la presente discusión, los puntos más importantes son:

- i) la incertidumbre surge, parcial o completamente, de valores de entrada en el cálculo de la medición. Dado que los valores de referencia son inciertos en cierto grado, la incertidumbre del valor de referencia contribuye a la incertidumbre del resultado;
- ii) la incertidumbre de los resultados por lo tanto proviene de la combinación de todas las incertidumbres de los valores de referencia y de las incertidumbres provenientes del procedimiento de medición, tanto de la variación aleatoria como de otras fuentes.

3.10.3 Por consiguiente, para estimar la incertidumbre de un resultado particular el analista precisa no solo la contribución de incertidumbre que surge del procedimiento de medición en sí (a partir de la precisión, limitaciones del operador, etc.), sino también de la incertidumbre asociada con sus valores de referencia. De esto se desprende que, para obtener mediciones de utilidad con su respectiva incertidumbre, es necesario que todos los parámetros sean trazables a referencias apropiadas y *además* que la incertidumbre de cada una de esas referencias sea conocida.

4 Trazabilidad metrológica: La definición internacional

4.1 La sección anterior ha mostrado que, para obtener resultados de medición útiles y consistentes, es importante que se establezca tanto una cadena de comparaciones a referencias acordadas, como la incertidumbre asociada a estas comparaciones. Estos principios llevan directamente a la definición de trazabilidad en el Vocabulario Internacional de la Metrología (VIM):

Trazabilidad metrológica: propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

4.2 La definición establece la trazabilidad como una propiedad del resultado de medida, es decir, de los valores obtenidos a partir de la medición. Estrictamente, por lo tanto, la frase “trazable a un laboratorio dado” es una descripción abreviada de “trazable a un valor de referencia mantenido por ese laboratorio”. De forma similar, “trazable al SI” es una descripción abreviada de “trazable a valores de referencia obtenido por realizaciones acordadas de las unidades del SI” (por ejemplo, un resultado citado en unidades de mg l^{-1} y declarado como “trazable al SI” tendría que ser trazable a las materializaciones del kilogramo y del metro).

4.3 La definición del VIM está acompañada de varias notas informativas. Estas se discuten en la Guía Eurachem sobre Terminología en Mediciones Analíticas [3].

5 Sistema internacional de magnitudes y unidades (SI)

5.1 La sección 3.2.1 indica que las mediciones necesitan ser expresadas de acuerdo con las unidades de medida. El sistema de unidades apropiado de la mayoría de las mediciones químicas es el “Sistema Internacional” (SI). Las unidades del SI crean un coherente sistema el cual es utilizado de forma casi universal en ciencia y ampliamente en el comercio.

5.2 El SI define las unidades para la masa (kilogramo, kg), la longitud (metro, m), el tiempo (segundos, s), la temperatura termodinámica (kelvin, K), la corriente eléctrica (amperio, A), la intensidad lumínica (candela, cd) y la cantidad de sustancia (mol). Define además muchas unidades derivadas en términos de unidades básicas, y en la Tabla 1 se recogen una selección importante de unidades derivadas de la medición química (las referencias 10 y 11 proporcionan ejemplos más completos). Es importante remarcar que el mol es la única unidad fundamental que requiere más cualificación; es esencial especificar la *entidad* en cuestión, es decir, la sustancia específica a la que se hace referencia.

5.3 La naturaleza de la sustancia analizada es importante en todas las mediciones químicas, estén o no expresadas en moles. En particular, magnitudes tales como la fracción de masa en medición química son dimensionales debido a que se refiere a la fracción de una sustancia como la porción de una mezcla de otras sustancias. La implicación es que, para una adecuada trazabilidad, cada resultado de la medición debe ser trazable a una referencia para esa sustancia en concreto.

Tabla 1. Magnitudes y unidades comunes en la medición química

Magnitud	Unidades
Fracción molar	mol/mol, %
Fracción de masa	kg/kg, %
Fracción de volumen	m ³ /m ³ , %
Concentración (mili)molar	mol/m ³
Concentración de masa	kg/m ³
Concentración de volumen	m ³ /m ³
Molalidad	mol/kg
pH	1 (logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno)
Actividad enzimática	katal (mol/s) (unidad SI), U (μmol/min)
Pureza, una importante característica para muchos materiales de referencia y otras sustancias, es generalmente expresada en términos de una de las fracciones o concentraciones anteriores.	

6 Establecer trazabilidad

6.1 Actividades fundamentales para establecer la trazabilidad

6.1.1 En la introducción se indicó que una serie de actividades son necesarias para establecer trazabilidad en un laboratorio:

- i) Especificar el mensurando, el objeto de las mediciones y la incertidumbre de medida diana.
- ii) Elegir un método adecuado para estimar el valor, es decir, un procedimiento de medida con cálculo asociado y condiciones de medición.
- iii) Demostrar, mediante validación, que el cálculo y las condiciones de medición incluyen todas las “magnitudes de influencia” (representadas por sus valores x_l a x_n en el Cuadro 1) que afectan significativamente al resultado, o al valor asignado de un patrón.
- iv) Identificar la importancia relativa de cada una de las magnitudes de influencia.
- v) Seleccionar y aplicar patrones de medida adecuados.
- vi) Estimar la incertidumbre.

Esta lista no implica un orden o prioridad de estas actividades, todas son importantes. Algunas interdependencias también darán lugar ocasionalmente a la revisión de decisiones anteriores. El principal problema es que todas ellas son llevadas a cabo adecuadamente para el propósito en cuestión. Sin embargo, para mayor coherencia, en los párrafos siguientes se examina cada una de ellas por separado en el orden antes indicado.

6.1.2 Cabe tener en cuenta que estos pasos son suficientes para declarar trazabilidad de los resultados asumiendo otras medidas de control de calidad puestas en marcha, incluyendo la cualificación del personal, medidas del control de calidad, etc.

6.2 Especificar el mensurando y la incertidumbre requerida

6.2.1 Una medición válida requiere una especificación inequívoca del mensurando, o magnitud a medir. Para el propósito de esta Guía, un mensurando generalmente se describe adecuadamente en palabras, pero necesita especial atención en determinados aspectos, tales como:

- *Identidad del analito.* La medición química cuantifica normalmente partículas moleculares o especies químicas elementales. Por lo que será necesario tener especial cuidado si existen diferentes formas de un material y si la diferencia es grande entre ellas. Por ejemplo, puede ser necesario diferenciar diferentes isótopos, mezcla de isótopos, isómeros isotópicos, enantiómeros, o formas cristalinas.
- *Condiciones implícitas de la medición.* Se espera que la mayoría de los resultados analíticos sean obtenidos bajo condiciones cercanas a la temperatura, presión y humedad normales en el ambiente, pero es común en la práctica omitir estas condiciones a partir de la descripción declarada del mensurando. Para considerar trazabilidad, sin embargo, es importante entender exactamente qué condiciones aplican, como parte de la definición del mensurando. Cuando las condiciones no son especificadas, normalmente se asume que el mensurando es medido a TPN (Temperatura y Presión normales: 20 °C, 1 atmósfera).
- *Corrección por recuperación:* Es importante indicar claramente si la magnitud de interés es parte de un material recuperado de un sustrato, o si es la cantidad total del sustrato que se cree está presente. El primero no necesita ser corregido por la recuperación analítica. Sin embargo, el segundo caso, puede necesitar una corrección por recuperación si esta es significativamente diferente del 100%. Esto es importante debido a que la corrección por

recuperación requiere de una medición adicional para calcular la corrección, y será incluida generalmente en los requisitos de trazabilidad.

- *Especificación en términos de un procedimiento:* Las directrices de esta guía no varían en función de si un mensurando es definido en un procedimiento o no; la definición en términos de un procedimiento simplemente conduce a una lista más larga de parámetros fijos. Señalar, sin embargo, que definir un mensurando en términos de un procedimiento no restringe el procedimiento utilizado. Aunque es inusual, es posible utilizar un procedimiento completamente diferente para realizar las mediciones. Por ejemplo, se puede utilizar una técnica puramente espectroscópica para estimar el “contenido de grasa” aunque la “grasa”, se defina normalmente en términos de una masa de material extraído bajo condiciones específicas. Sin embargo, siempre será necesario demostrar que los procedimientos alternativos proporcionan resultados equivalentes para los ítems a ensayar dentro del alcance del procedimiento.

6.2.2 Suele ser conveniente considerar el rendimiento requerido en el procedimiento de medición. En relación con la trazabilidad, el principal problema es la incertidumbre de medida requerida. Esto es importante porque:

- a) La incertidumbre en un resultado no puede ser mejor que la obtenida en la medición de los patrones utilizados; la elección de los patrones de medida debe ajustarse a los requisitos de la incertidumbre.
- b) Para una técnica de medición concreta, se requiere un mayor control para conseguir una menor incertidumbre global. Esto normalmente aumentará el número de variables que deben ser controladas.

6.3 Elección de un procedimiento adecuado

6.3.1 Una vez conocido y establecido el mensurando, se selecciona un procedimiento de medición o se puede desarrollar de manera específica para ese propósito. La elección del procedimiento incluye una serie de factores, tales como, requisitos normativos para procedimientos particulares, requerimientos del cliente, coste, experiencia en diferentes procedimientos, disponibilidad de equipamiento, y el grado de importancia de las decisiones que se tomen. La elección del procedimiento es una cuestión formada a partir de las necesidades del cliente.

6.3.2 Esta guía se refiere únicamente al establecimiento de trazabilidad para un procedimiento seleccionado. Se presupone que la elección es la mejor en las circunstancias disponibles. Corresponde al personal que realiza la medición decidir, y si fuera necesario, demostrar que el procedimiento es adecuado. Una vez esto haya sido decidido, esta guía puede ayudar a demostrar que los resultados son trazables a referencias adecuadas.

6.3.3 El procedimiento documentado debe hacer referencia a los cálculos necesarios y ha de especificar los controles requeridos, además de los relacionados con la definición del mensurando. Normalmente, se requerirá una ecuación o serie de ecuaciones para calcular el resultado de la medición, junto a una lista de condiciones que deben tenerse en cuenta como tiempos, temperaturas, concentraciones de los reactivos, etc. (Esta ecuación y este conjunto de condiciones las denominamos *ecuación de medición*).

6.3.4 Las magnitudes identificadas en la ecuación de medición son todas las *magnitudes de influencia* relevantes a la hora de establecer trazabilidad, sujetos a validación tal y como se describe a continuación.

6.4 Validación

6.4.1 La validación se explica más en detalle en otros apartados [4], por lo que no se va a recoger una extensa explicación en este punto. Sin embargo, se recogen los principales requisitos que están relacionados con la trazabilidad. Primero, para cumplir su función de confirmar la idoneidad de la ecuación de medición, la validación del método debe proporcionar una prueba razonable de la ecuación de medición y de las condiciones. Esto no debe ser exhaustivo, es decir, las consideraciones en la práctica pueden limitar estas pruebas. Pero en un caso ideal, la validación de un procedimiento en un laboratorio concreto incluirá las siguientes actividades:

- Evaluación de la selectividad, para asegurar que el sistema de medición registra las especies de interés y no otras especies similares.
- Comprobación del material de referencia certificado, que demuestre que el procedimiento no tiene un sesgo significativo al compararlo con los valores trazables obtenidos de manera independiente.
- Verificaciones razonables de efectos específicos y probables distintos de los incluidos en la ecuación de medición, para demostrar que no es necesario incluir otros efectos en dicha ecuación.
- Estudios de precisión en un intervalo de tiempo y en unas condiciones específicas tan amplios como sea razonablemente posible, para comprobar la presencia de otros efectos significativos que no hayan sido incluidos.
- Estudios adicionales para detectar fuentes específicas y probables de sesgo, incluyendo estudios de recuperación o de adición, probables interferencias, estudios de reactividad cruzada, para demostrar también que no existen efectos significativos.
Nota: El comportamiento del analito adicionado puede no ser equivalente al analito nativo en la muestra, por lo que los estudios de adición pueden no ser buenos indicadores para determinar la recuperación del analito nativo.
- Comprobación de la linealidad para demostrar que la respuesta del sistema de medición es proporcional al valor del mensurando.

Además de las anteriores, se evaluarán otras características como la capacidad de detección, para evaluar la aptitud del método al fin previsto.

6.4.2 Las intercomparaciones entre analistas y diferentes laboratorios, o con otros métodos, pueden demostrar también posibles deficiencias en nuestro método. Si se tratan debidamente como pruebas de otros efectos adicionales, pueden utilizarse para sumar evidencias de la adecuación de la ecuación de medición.

6.4.3 La segunda consideración importante en los estudios de validación es que los valores de referencia utilizados para controlar, calibrar y probar el método durante la validación sean a su vez trazables. Esto es importante para asegurar que los estudios de validación sean directamente aplicables a los resultados obtenidos en los trabajos de rutina.

6.4.4 Los estudios de validación (sección 3.9, anterior) juegan un papel clave en el establecimiento de la trazabilidad. No es una actividad opcional. Incluso cuando adoptamos un

método normalizado, el cual ha sido validado y probado exhaustivamente, se han de realizar algunas actividades de validación adicionales. Normalmente no es necesario repetir el estudio de validación de todos los efectos probables; la ecuación de medición puede considerarse completa sin una comprobación detallada. Pero los métodos analíticos son complejos y en consecuencia dan lugar a errores humanos. Es necesario comprobar que el laboratorio puede llevar a cabo el procedimiento correctamente (esto se llama a menudo verificación). Esto se hace de manera correcta con un material de referencia certificado. La evidencia desde los ensayos de aptitud junto con otros estudios pueden, dependiendo de la naturaleza del análisis, proveer de evidencias del buen funcionamiento del método.

6.5 Importancia de las diferentes magnitudes de influencia

6.5.1 Establecer la relativa importancia de las diferentes magnitudes de influencia es crucial para decidir el grado de control o calibración adecuado. No siempre es necesario establecer una calibración específica para cada magnitud.

6.5.2 En general, la importancia de las diferentes magnitudes de influencia está determinada por su efecto cuantitativo en los resultados de las mediciones. Por lo general, las magnitudes con mayores efectos sobre los resultados son las más importantes. Otra cuestión importante es el posible efecto sobre el resultado dadas las incertidumbres involucradas. Habitualmente, los efectos de las magnitudes físicas como el tiempo, la masa y el volumen están bien controladas y son fáciles de medir en comparación con los efectos de las magnitudes químicas, particularmente a niveles de traza. Aunque esta situación se produce porque se ha prestado más atención a las magnitudes físicas, en la práctica un analista deberá prestar bastante más atención a los efectos químicos que a las mediciones físicas intermedias.

6.5.3 Para decidir si es necesario medir un efecto e incluirlo como influyente en la trazabilidad, es suficiente considerar si el peor de los casos que razonablemente pueda ocurrir, daría lugar a un error significativo sobre la medición. En caso de no ser así, no hay razones de peso para realizar una calibración adicional. Por ejemplo, es sumamente improbable que la temperatura ambiente en un laboratorio en funcionamiento en Reino Unido esté fuera del rango de 10 a 30 grados Celsius, por lo que, si ese rango de temperaturas no afecta significativamente a ningún método de medición dentro del laboratorio, no hay motivos para realizar la calibración de la sonda que controla temperatura ambiente.

6.5.4 Una evaluación formal de la incertidumbre que abarque todos los posibles efectos (y no sólo los que son significativos) es una herramienta excepcionalmente potente para decidir la importancia relativa de los diferentes efectos. Si la incertidumbre (expresada como una contribución a la incertidumbre combinada) asociada a un efecto particular, es pequeña en comparación con la incertidumbre combinada en el resultado de la medición, no es necesario realizar un control adicional.

6.5.5 Debe quedar claro que, a pesar de la discusión en el punto anterior, las condiciones ambientales y de otra índole que no se tienen en cuenta en la ecuación de medición pueden, no obstante, ejercer cierta influencia en los resultados. Además, la mayor parte del desarrollo de los métodos se lleva a cabo en condiciones ambientales restringidas, y rara vez es posible realizar ensayos en condiciones extremas; en cambio, se supone, generalmente, que los laboratorios suelen funcionar aproximadamente en las mismas condiciones que se aplican en el desarrollo del

método. Esto se debe a un requisito no declarado de controlar las condiciones ambientales o de otro tipo, y normalmente se espera que un laboratorio tenga el debido cuidado en el control de las condiciones en las que se realiza la medición. En el contexto de la presente Guía, la cuestión más importante es si ese cuidado se extiende necesariamente a la medición trazable y al control de las condiciones. La evaluación del posible impacto debería seguir normalmente los principios descritos en el párrafo 6.5.3. Sin embargo, es común encontrar que las condiciones ambientales necesitan cierto nivel de control para algunas mediciones y, por consiguiente, es una buena práctica vigilar las mismas con un equipo verificado correctamente.

6.6 Elección y aplicación de patrones de medida apropiados

6.6.1 Para asegurarse de que todos los valores utilizados en la ecuación de medición, y todos los demás valores fijos utilizados en la medición son trazables a referencias apropiadas, hay que establecer en la práctica procedimientos para la calibración del equipo que mide o controla los valores fijos, y asegurar la calibración o control de todas las referencias utilizadas en la medición. La calibración, junto con los procedimientos validados, es por consiguiente la clave de la trazabilidad.

6.6.2 En la práctica, se conoce que no siempre se dispone de patrones de medida calibrados o de materiales de referencia certificados, pero siempre es necesario tratar de establecer un control suficiente mediante la elección adecuada de los patrones de medida. Sin embargo, existen muchos tipos diferentes de patrones de medida, en particular para la medición química, y hay diferentes condiciones para su uso. Por ello, estas cuestiones se estudian en detalle en la sección 7.

6.7 Evaluación de la incertidumbre

6.7.1 El requisito de proporcionar información sobre la incertidumbre deriva de la necesidad de garantizar, en primer lugar, que las referencias utilizadas son suficientemente precisas para el propósito establecido y, en segundo lugar, que proporcionan una información completa para el resultado de la medición. La evaluación de la incertidumbre se estudia con detalle en la referencia [8] y no se discutirá en esa Guía. Sin embargo, el mínimo requerido para que las mediciones sean útiles es:

- Bien evaluar la contribución de cada incertidumbre del valor de referencia a la incertidumbre del resultado de medición (que puede basarse en la validación para demostrar que los cambios en la incertidumbre dan lugar a diferencias no significativas en el resultado) o bien, si procede, cumplir los requisitos del equipo, la calibración y el control del método normalizado en uso.
- Evaluar la incertidumbre global del resultado, incluyendo la influencia de las referencias utilizadas.
- Confirmar que la incertidumbre global cumple con los requisitos de uso final previsto.

7 Elección de la referencia

7.1 Introducción

7.1.1 Las secciones 4 y 6 dejan claro que las referencias apropiadas desempeñan un papel fundamental en la trazabilidad. Por consiguiente, la elección de la referencia es crucial. En los párrafos siguientes se estudia con detalle la elección de la referencia para:

- Las mediciones físicas realizadas durante el desarrollo del análisis.
- Confirmación de la identidad del analito.
- Calibraciones con materiales de referencia certificados.
- Calibraciones con otros materiales de referencia.
- Desarrollo, validación y verificación del método.

7.1.2 En algunas circunstancias puede no ser posible obtener un patrón de referencia certificado. En tales casos, deben aclararse las limitaciones de la trazabilidad de los resultados y debe comunicarse al cliente cualquier efecto adverso de esta sobre la aplicabilidad de los resultados.

7.2 Mediciones físicas

7.2.1 Durante los ensayos analíticos se llevan a cabo una amplia gama de mediciones físicas. Afortunadamente, la calibración adecuada del equipo de mediciones físicas y la disponibilidad de patrones rara vez es un problema importante en la medición analítica. El equipo y los patrones de medida de masa, longitud, volumen, temperatura, tiempo y electricidad proporcionan incertidumbres de calibración muy por debajo de cualquier nivel de significación en comparación con las incertidumbres que proporciona la medición analítica. Sin embargo, esto depende totalmente de una infraestructura establecida desde hace mucho tiempo y cuidadosamente mantenida que se basa en la trazabilidad a los patrones de referencia nacionales e internacionales. Por ello, en la práctica analítica, deben elegirse patrones de medida apropiados para calibrar el equipo, con una incertidumbre suficientemente pequeña para el propósito previsto, y cuyos valores deben ser trazables hasta las referencias pertinentes. En la mayoría de los casos, esto requerirá un certificado de calibración emitido por una autoridad competente.

7.2.2 Cuando el equipo sea calibrado por tercera parte y el laboratorio no mantenga un patrón de calibración, el proveedor de la calibración deberá proporcionar un certificado de calibración que incluya los valores de incertidumbre. Además, el laboratorio debe monitorizar el funcionamiento continuo del equipo entre calibraciones, utilizando patrones de verificación internos y estables para confirmar que el equipo funciona dentro de los valores de incertidumbre de calibración.

7.3 Confirmación de la identidad

7.3.1 En la mayoría de las mediciones analíticas, es necesario confirmar la identidad del material mediante una muestra auténtica o datos de referencia¹. Por lo general, no se considera que la confirmación del analito por comparación constituya trazabilidad en el sentido definido por el

¹ Algunas técnicas, como la espectroscopía RMN, pueden proporcionar respuestas suficientemente predecibles de la teoría y/o sistemas de modelización para que la identidad pueda confirmarse sin una muestra auténtica, pero esto no es común en el análisis general

VIM. No obstante, siempre habrá que tener el debido cuidado al seleccionar las referencias apropiadas para realizar esta comparación. Los materiales certificados puros servirán a menudo para la confirmación de la identidad del analito cuando se disponga de ellos en cantidad suficiente. Las muestras auténticas proporcionadas por una fuente acreditada suelen ser sustitutos apropiados siempre que la pureza sea suficiente para generar una respuesta especialmente pura para el analito de interés.

7.3.2 La comparación con datos de referencia, por ejemplo en forma de datos espectroscópicos, es normalmente una prueba aceptable de la identidad del analito. Sin embargo, en este caso es importante asegurarse de que:

- Los datos de referencia se hayan obtenido en condiciones muy similares a las utilizadas en el laboratorio. Por ejemplo, los espectros infrarrojos de los sólidos deben compararse con los datos de referencia de los sólidos y no de disoluciones, a menos que se tengan en cuenta los efectos del cambio de estado.
- Los datos de referencia y los datos sobre los ítems de ensayo son trazables a referencias apropiadas (por ejemplo, patrones de longitudes de onda) de manera que sea posible una comparación directa.

Para confirmar la identidad del analito, la trazabilidad con una incertidumbre adecuada es posible para la mayoría de los equipos actualmente mediante la calibración de rutina y el control de calidad.

7.3.3 La identidad del analito también puede establecerse, por ejemplo:

- Conociendo la ruta de síntesis. Por ejemplo, si el ácido acético reacciona con el etanol, cabe esperar que se sintetice el acetato de etilo.
- Midiendo las características básicas permitan deducir la identidad del analito. Por ejemplo, puede establecerse la composición elemental, el peso molecular o la presencia de grupos funcionales específicos.
- Comparación directa con materiales auténticos.

7.4 Calibración con materiales de referencia certificados

7.4.1 En el VIM [2] se define el “material de referencia certificado” como “material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos”. Por ello, las características fundamentales que distinguen a estos materiales de otros patrones de calibración son:

- Trazabilidad demostrable frente a patrones nacionales o internacionales;
- Una declaración del valor de incertidumbre.

7.4.2 En muchos casos es posible adquirir materiales de referencia o soluciones de calibración certificadas y es conveniente y resulta rentable utilizarlos. Dado que los valores son trazables a patrones nacionales e internacionales, y por consiguiente, son muy fiables, se recomienda su utilización siempre que sea posible. Se debe pedir al proveedor que proporcione información sobre la trazabilidad del valor del material de referencia suministrado.

7.4.3 En algunos casos, por ejemplo en los análisis mediante XRF de aleaciones, se puede utilizar un material de referencia matricial certificado adecuado para la calibración. En estos casos, el resultado es claramente trazable hasta el valor del material de referencia. Los puntos que deben tenerse en cuenta al elegir ese material matricial son los mismos que se indican en la sección 7.7. Teniendo en cuenta, sin embargo, que los materiales de referencia matriciales certificados no suelen recomendarse para la calibración; el coste es habitualmente prohibitivo, la coincidencia de matrices en la práctica es rara, y las incertidumbres asociadas a los valores de los materiales de referencia matriciales certificados suelen ser demasiado grandes para los fines de la calibración.

7.5 Calibración con otros materiales

a) Materiales puros

7.5.1 En muchos casos, el mensurando es una cantidad de una sustancia químicamente diferente; un elemento o especies moleculares individuales. Los químicos tienen un largo historial de aislamiento y purificación de esas sustancias, y es común encontrar materiales de pureza suficiente que sirvan como materiales de referencia. Esto se debe a una característica casi única de la medición química; la pureza del 100% da lugar a un valor de referencia natural, que no puede ser superado. Junto con los excelentes datos de referencia ampliamente disponibles para el peso atómico y molecular, y a menudo con datos adicionales sobre parámetros físicos como la densidad, un material de alta pureza representa en la práctica una aproximación a las unidades de concentración, convirtiendo la masa en cantidad molar. La calibración con materiales de pureza bien establecida es, por lo tanto, un medio válido para establecer trazabilidad.

7.5.2 El establecimiento de la pureza se basa principalmente en técnicas apropiadas para preparar y purificar un material (lo que proporciona una elevada expectativa de alta pureza), seguidas de razonables esfuerzos para detectar impurezas significativas, normalmente aplicando una batería de técnicas capaces de detectar gran variedad de posibles contaminantes. La fiabilidad de estos procesos no puede comprobarse fácilmente, salvo con experiencia y un criterio profesional sólido basado en una buena comprensión de la química involucrada en el proceso. Sin evidencias de valores trazables de incertidumbre conocida, la adecuación de ese material puede ser una cuestión de criterio. En general, los laboratorios tendrán que ser cuidadosos para garantizar un suministro fiable, comprobando los materiales según sea necesario y realizando todos los chequeos necesarios para confirmar la fiabilidad de los materiales puros no certificados.

7.5.3 La preparación de materiales de referencia puros es costosa por lo que los laboratorios de análisis no suelen emplear este método. No obstante, hay muchos casos en los que la preparación interna es la única opción, por lo que habrá necesidad de realizar las pruebas a ese material sintetizado por el propio laboratorio. Dicho material, debe ser comprobado por todos los medios disponibles, incluyendo habitualmente (pero sin limitarse a ello) el punto de fusión y otras propiedades térmicas, pruebas espectroscópicas de varios tipos, determinación de la humedad, contaminantes no metálicos, comprobación de compuestos inorgánicos (en materiales orgánicos), microanálisis elementales, exámenes cromatográficos y comprobaciones específicas de cualquier impureza probable.

7.5.4 Por último, incluso cuando se dispone de materiales de buena pureza, la continua necesidad de análisis de trazas hace que se requieran soluciones con bajo contenido de material, y a bajas concentraciones, donde el contenido del analito y la pureza del material se ven frecuentemente afectados por efectos secundarios como la adsorción de los envases, la contaminación, la

oxidación, etc. Habrá que tener mucho cuidado en la selección de los proveedores, así como en el uso y el almacenamiento, y es conveniente verificar los lotes de material entre sí.

b) Otros materiales de referencia

7.5.5 Se dispone de una amplia gama de otros materiales y formulaciones para calibrar, que incluyen, por ejemplo, soluciones multielementales de calibración, aleaciones, y nuevos materiales de referencia farmacéuticos cuidadosamente caracterizados. Sin pruebas formales de trazabilidad e información sobre incertidumbre asociada, debe ser responsabilidad del laboratorio demostrar que los materiales son adecuados para el uso previsto. Al igual que en el punto 7.5.4., es necesario tener precaución a la hora de seleccionarlos.

7.6 Calibración con datos de referencia

7.6.1 En algunas situaciones, los datos de referencia se utilizan bien para apoyar la calibración utilizando un material adecuadamente caracterizado, o bien como factores de calibración. Ejemplo de ello podrían ser la utilización de datos de referencia espectroscópicos para calibrar las escalas de longitudes de onda (como en la espectroscopía infrarroja), o la utilización de datos de referencia de absorbancia para establecer las concentraciones directamente a partir de las mediciones de absorbancia. En esos casos, los valores de los resultados de las mediciones son trazables a dichos datos de referencia.

7.6.2 Al igual que en sección 7.3, es importante asegurar que:

- Los datos de referencia se apliquen en las mismas condiciones utilizadas en la medición (lo que puede implicar métodos de conversión adecuados);
- Los datos de referencia sean trazables a referencias adecuadas (por ejemplo, la trazabilidad para los patrones de longitudes de onda es importante utilizar los datos de absorbancia espectroscópica).

7.7 Materiales de referencia para el desarrollo, validación y la verificación de métodos

7.7.1 Como se indica en las secciones 4 y 7, los materiales de referencia, y en particular los materiales de referencia matriciales, desempeñan un papel importante en el desarrollo, la validación y la verificación de los métodos, y se recomienda encarecidamente su utilización para este fin. Sin embargo, es importante que en el material no sólo proporcione valores de referencia trazables, sino que también sea válido en su aplicación.

7.7.2 Los efectos de la matriz y otros factores, como el rango de concentración, pueden ser más importantes que la incertidumbre del valor certificado. Entre los factores que deben considerarse figuran los siguientes:

- Mensurando (por ejemplo, la concentración del analito);
- Rango de medición (por ejemplo, rango de concentración);
- Coincidencia de la matriz e interferencias posibles;
- Cantidad de muestra;
- Homogeneidad y estabilidad;
- Incertidumbre de la medición;

Trazabilidad en Medición Química

- Procedimientos de caracterización y certificación (medición y estadística).

7.7.3 En el documento EEE/RM/062 “Selección y utilización de materiales de referencia” [13] y en la Guía ISO 33 [12] se ofrece información más detallada sobre la selección y utilización de los materiales de referencia.

7.8 Evaluación de la trazabilidad de los materiales de referencia comerciales

Al elegir un proveedor de materiales de referencia deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- a) Que la producción de materiales de referencia sea conforme con lo establecido en normas como la ISO 17034 [14] o la ISO/CEI 17025 [1]. La conformidad debe poder demostrarse mediante una auditoría de tercera parte.
- b) Historial tanto del productor como del material. Por ejemplo, si el MR en uso ha sido sometido a una comparación entre laboratorios, verificado mediante el uso de diferentes métodos, o si existe experiencia en su uso por parte de varios laboratorios durante un periodo de años.
- c) Disponibilidad de un informe y certificado conformes a la Guía ISO 31 [15].
- d) La validez del certificado y los datos sobre la incertidumbre, incluida la conformidad de los procedimientos clave con la Guía ISO 35 [16].

7.8.1 Algunos o todos estos requisitos pueden especificarse en la especificación del cliente y del análisis, pero a menudo es necesario que el analista utilice su juicio profesional. Hay que tener en cuenta que calidad no equivale necesariamente a pequeña incertidumbre y que es necesario utilizar criterios de idoneidad para el fin previsto.

8. Cómo se comunica la trazabilidad

8.1 La evidencia de trazabilidad queda recogida en los certificados de calibración (para los cuales es obligatorio según la norma ISO/CEI 17025) o cuando lo requiera el cliente. Ese informe debe identificar (por referencia a otros datos disponibles, si fuese necesario):

- Todos los patrones químicos de calibración utilizados;
- Cuando sea significativo, la identidad de los patrones de medida utilizados para controlar las condiciones del análisis.

8.2 No es una práctica común dar detalles de la trazabilidad en los informes de ensayo. Sin embargo, cuando sea necesario informar sobre evidencias de trazabilidad de los resultados, el informe incluirá normalmente:

- La identidad de los patrones de calibración utilizados;
- Donde sea significativo, la identidad de las referencias utilizadas para controlar las condiciones del ensayo.

9 Conclusión

9.1 Esta Guía ha presentado una discusión de los principios subyacentes al establecimiento de la trazabilidad de los resultados obtenidos por un procedimiento usando la calibración, la medición o los ensayos de laboratorio. El documento considera, como se resumió en la introducción, que:

- El desarrollo del método establece un procedimiento optimizado para obtener una estimación aceptable del valor del mensurando, incluido el cálculo y un conjunto de condiciones de medición;
- La validación demuestra que este cálculo y el conjunto de condiciones son lo suficientemente completos para el propósito en cuestión;
- Una vez que se cumplen estas condiciones, el laboratorio solo necesita establecer la trazabilidad o el control para cada valor en la ecuación y para cada una de las condiciones especificadas;
- La trazabilidad, establecida mediante calibración utilizando un patrón de medición apropiado, es esencial para los valores críticos en la medición; para valores menos críticos, se reconoce que el control requerido puede ser menos riguroso.

La discusión detallada de los principios de trazabilidad, y las actividades que son necesarias, se desarrollan desde este punto de vista para proporcionar un enfoque práctico y coherente que establecen y demuestran la trazabilidad de los resultados.

9.2 Por último, es importante señalar que estos principios sencillos solo se aplican correctamente en el contexto de un sistema sólido de control y garantía de calidad, y ese es un supuesto importante que figura en la presente Guía. Como se explica en la presente Guía, por mucha atención que se preste a la trazabilidad no se proporcionará un resultado útil si se elige un procedimiento erróneo, si la experiencia y la formación son inadecuadas, o si un procedimiento se utiliza fuera de su ámbito de aplicación. Sin embargo, si se presta la debida atención a todos los demás factores necesarios para la competencia de los laboratorios, la adhesión a la presente Guía permitirá a los laboratorios declarar que sus resultados son plenamente trazables a las referencias apropiadas.

Apéndice: Ejemplos de determinación de la trazabilidad

Los siguientes ejemplos de trazabilidad se basan en los de la Guía Eurachem/CITAC “Cuantificación de la Incertidumbre en la Medición Analítica”. Puede consultarse en los sitios web de Eurachem y CITAC.

El formato de cada ejemplo sigue la lista que figura en las secciones 2.4 y 6.1.1, que establece las siguientes actividades necesarias para establecer la trazabilidad:

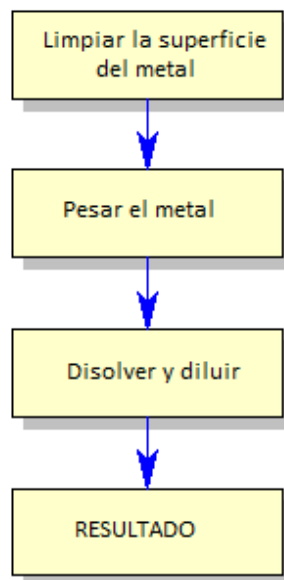
Error! Reference source not found.

A1. Preparación de un patrón de calibración**Especificar el mensurando y la incertidumbre de medida diana**

Se preparará un patrón de calibración, para su uso en el laboratorio, a partir de un metal de alta pureza (cadmio) con una concentración de $\approx 1000 \text{ mg l}^{-1}$ con una incertidumbre estándar combinada requerida de 2 mg l^{-1} o menor. La concentración se define a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Debido a la pequeña incertidumbre requerida, el uso de soluciones de calibración comercial no es factible.

Establecer el procedimiento para preparar el patrón de calibración.

La superficie del metal de alta pureza se limpia para eliminar cualquier contaminación por óxido metálico. Después se pesa el metal y se disuelve en ácido nítrico en un matraz aforado.



Las etapas separadas son:

- La superficie del metal de alta pureza se trata con una mezcla de ácido para eliminar cualquier contaminación por óxido metálico. El método de limpieza lo proporciona el fabricante del metal y debe llevarse a cabo para obtener la pureza indicada en el certificado.
- El matraz aforado (100 ml) se pesa sin el metal purificado y con él en su interior. La balanza utilizada tiene una resolución de 0,01 mg.
- Se añade al matraz 1 ml de ácido nítrico (65% m/m) y 3 ml de agua desionizada para disolver el cadmio (aproximadamente 100 mg, pesados con precisión). Posteriormente, el matraz se enfría y se rellena con agua desionizada hasta la marca y se mezcla invirtiendo el matraz al menos treinta veces.
- La concentración se calcula a partir de

$$c_{\text{Cd}} = \frac{1000 \cdot m \cdot p}{V} \quad (\text{mg/l})$$

Donde

- c_{Cd} : concentración del patrón de calibración ($mg\ l^{-1}$)
1000 : factor de conversión de (ml) a (l)
 m : masa del metal de alta pureza (mg)
 p : pureza del metal dada como fracción de masa (kg/kg)
 V : volumen del líquido de la calibración estándar (ml)

La masa, la pureza y el volumen forman parte de la ecuación y, por consiguiente, son magnitudes de influencia y se espera sean controladas adecuadamente. Teniendo en cuenta que la especificación del mensurando incluye implícitamente la temperatura como valor fijo, se deduce que los cuatro valores que deben considerarse para la trazabilidad son la masa, la pureza, el volumen y la temperatura.

Validación

La validación es un requisito previo para establecer la trazabilidad. Para este procedimiento simple y bien comprendido, las principales influencias también son bien conocidas. Sin embargo, una suposición importante es la implícita a la disolución completa del material. Para comprobarlo en la práctica, normalmente basta con una simple comprobación cruzada con una preparación independiente. Por consiguiente, la validación consta de dos partes principales. En primer lugar, debe obtenerse una disolución de calibración con una incertidumbre estándar combinada similar. Esta disolución podría ser la disolución de calibración utilizada anteriormente en el mismo laboratorio, una disolución que ha sido preparada de acuerdo con un procedimiento diferente, o una disolución proporcionada a través de un programa de patrones nacionales, como una disolución MRS de NIST. En segundo lugar, la concentración de las dos disoluciones debe compararse mediante una técnica analítica con capacidad de medición suficiente para detectar el tipo de efecto macroscópico que podría derivarse de una disolución incompleta o reprecipitación. Al realizar esta comprobación, utilizando la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), se encuentra una buena concordancia entre los valores observados y los esperados. A la luz de la larga experiencia de la disolución, esto es suficiente para confirmar la idoneidad de la sencilla especificación.

Identificar la importancia relativa de cada magnitud de influencia

La masa, la pureza y el volumen son claramente críticos, ya que forman parte del cálculo del resultado. Por consiguiente, deberán elegirse las referencias pertinentes prestando mucha atención a su incertidumbre. Sin embargo, la temperatura no forma parte de la ecuación, y de acuerdo con las secciones 6.5.2-3 es útil considerar si se requiere una atención especial. En la sección 6.5.3 se sugiere una comprobación del “peor caso”. Los siguientes efectos (en $mg\ l^{-1}\ Cd$) de los diferentes errores de temperatura se estimaron suponiendo una disolución acuosa:

Error de temperatura (°C)	Error de concentración (mg l ⁻¹ Cd)
10,0	2,00
5,0	1,00
1,0	0,20
0,1	0,02

Es evidente, que el rango de temperatura natural (representado por el error de 10 °C siguiendo el ejemplo de la sección 6.5.3) es probablemente inaceptable. Pero un error de 5 °C conduce a un error de sólo 1 mg l⁻¹ Cd, significativamente menor que la incertidumbre requerida. Esto es fácilmente alcanzable en un laboratorio de rutina con un control de temperatura ordinario. Es probable que no se requiera ninguna medición o calibración adicional, aunque, como se indica en la sección 6.5.5, sería razonable monitorizar la temperatura.

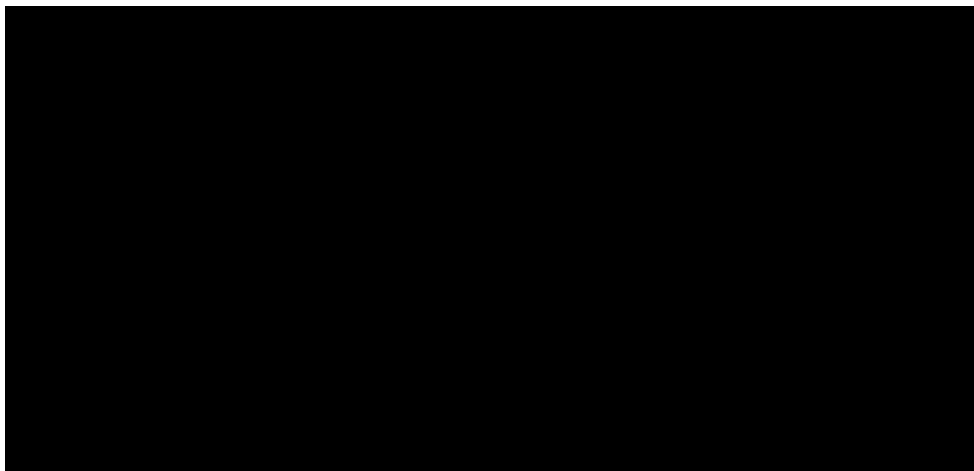
Elección y aplicación de referencias apropiadas

- La masa m debe ser trazable a patrones de medida con una incertidumbre suficientemente pequeña. Esto se asegura rutinariamente mediante los procedimientos normales de calibración de la balanza, y se confirma mediante el certificado de calibración asociado. Como los intervalos de calibración son relativamente largos para las balanzas analíticas, la linealidad se comprueba regularmente con las pesas de control internas de la balanza para mantenerse dentro de los límites establecidos en el certificado del fabricante. Su validez se revisa además con pesadas de control diarias, que son trazables a los patrones nacionales y capaces de mostrar una desviación significativa de los valores nominales.
- La pureza es la propiedad certificada de un material de referencia, según lo certificado por el proveedor, y la incertidumbre es, y se puede comprobar, pequeña para el propósito (véanse las cifras de incertidumbre que figuran a continuación). Siempre que la superficie metálica se limpie de acuerdo con las instrucciones dadas por el proveedor, la pureza puede considerarse trazable con una incertidumbre adecuada.
- El volumen se mide utilizando un matraz elegido de un fabricante que proporciona información sobre la trazabilidad del volumen del matraz a un patrón nacional, mediante un certificado de calibración. La incertidumbre resultante tiene una contribución sustancial, pero aceptable. Dado que el material de vidrio puede deformarse ligeramente con el tiempo y que la calibración del material de vidrio es una fuente de incertidumbre dominante, el volumen del matraz se comprueba regularmente pesando el volumen de agua contenido en su aforo.
- El matraz ha sido calibrado con agua a una temperatura de 20 °C. Un control de la temperatura del laboratorio muestra un control efectivo dentro de 20±4 °C, que está dentro de los límites aceptables previstos (véase más arriba), por lo que el equilibrio de las soluciones a temperatura ambiente es suficiente. La temperatura del laboratorio debe controlarse claramente utilizando un termómetro con una incertidumbre menor; en la

práctica esto puede lograrse fácilmente con un termómetro ordinario de mercurio contrastado con un termómetro calibrado.

Evaluar la incertidumbre

La evaluación de la incertidumbre estándar combinada se describe en el primer ejemplo de la Guía Eurachem “Cuantificación de la Incertidumbre en la Medición Analítica” [8]. La incertidumbre global y las principales contribuciones se muestran en la figura siguiente. Obsérvese que la incertidumbre del volumen incluye una contribución de la incertidumbre de la temperatura equivalente a aproximadamente $0,4 \text{ mg l}^{-1}$, basada en un intervalo de temperatura ambiente de $20 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, que confirma la aceptabilidad del control de la temperatura ambiente.



A2. Liberación de cadmio en productos cerámicos**Especificar el mensurando y la incertidumbre de medida diana**

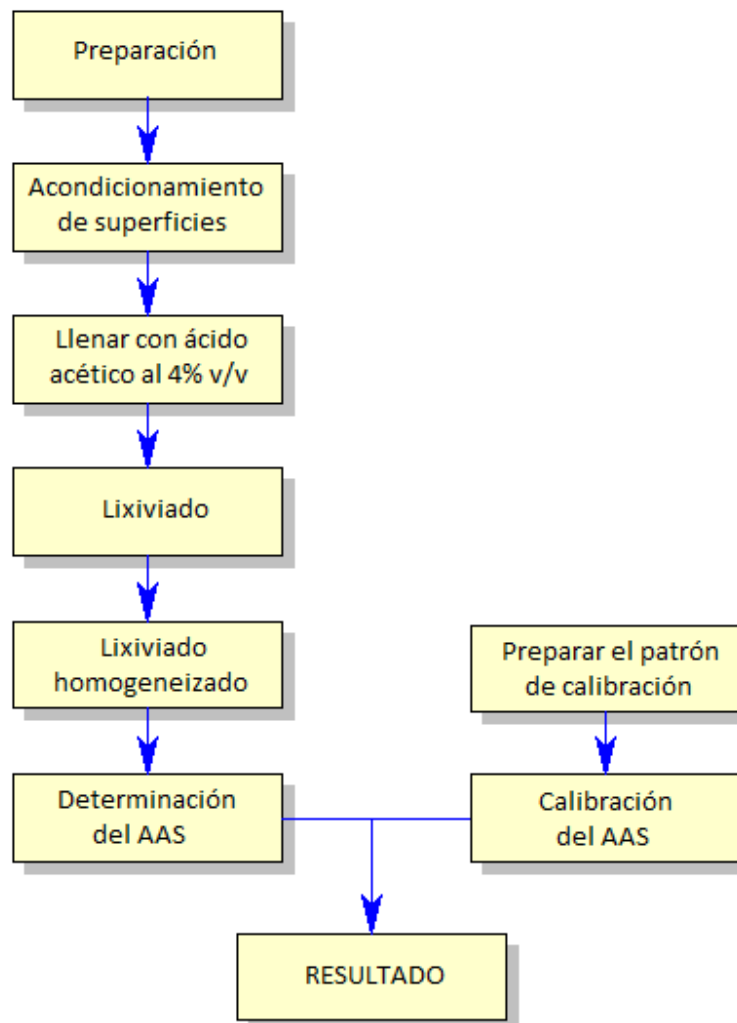
La cantidad de cadmio liberado de la cerámica se determina mediante espectrometría de absorción atómica. El procedimiento empleado es el procedimiento empírico (o “definido operacionalmente”) especificado en el método normalizado BS 6748 (abajo). El espectrómetro AAS requiere un límite de detección de cadmio inferior a $0,02 \text{ mg l}^{-1}$. La incertidumbre de medida objetivo para este procedimiento empírico es 10% (expresada como incertidumbre estándar relativa).

Establecer el procedimiento para determinar la liberación de cadmio de la cerámica

El procedimiento completo figura en la norma británica BS 6748:1986 “Especificación de los límites de liberación de metales de la cerámica, la cristalería, la vitrocerámica y el esmalte vítreo” [17] y constituye la especificación del mensurando. Aquí solo se da una descripción general.

El procedimiento general se realiza en los siguientes pasos y se ilustra esquemáticamente:

- i. La muestra se acondiciona a $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Cuando proceda (productos de ‘categoría 1’), se determina la superficie del producto. En el ejemplo, se obtuvo una superficie de $2,37 \text{ dm}^2$.
- ii. La muestra acondicionada se llena con disolución de ácido al 4% v/v a $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ a menos de 1 mm del punto de rebose, medido desde el borde superior de la muestra, o a menos de 6 mm del borde extremo de una muestra con borde plano o inclinado.
- iii. La cantidad de ácido acético al 4% v/v requerida o utilizada se registra con una precisión de $\pm 2\%$ (en este ejemplo, se utilizaron 332 ml de ácido acético).
- iv. La muestra se deja reposar a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas en la oscuridad con la debida precaución para evitar la pérdida por evaporación.
- v. Después de estar en reposo, se agita la disolución lo suficiente para su homogenización y se retira una porción de muestra, diluida por un factor d si es necesario, y se analiza por espectrometría de absorción atómica (AAS), utilizando longitudes de onda apropiadas y, en este ejemplo, una curva de calibración por mínimos cuadrados.
- vi. El resultado se calcula y se informa como la cantidad de cadmio en el volumen total de la disolución extraída, expresada en miligramos de cadmio por decímetro cuadrado de superficie para los productos de la categoría 1, o en miligramos de cadmio por litro de volumen para productos de las categorías 2 y 3.



Las especificaciones de los aparatos y reactivos que influyen en la incertidumbre son:

- Una disolución recién preparada de ácido acético glacial al 4% v/v en agua, compuesta por la dilución de 40 ml de acético glacial en 1 l;
- Una disolución patrón de cadmio (500 ± 1) mg l^{-1} en ácido acético al 4% v/v;
- Se requiere que el material de vidrio de laboratorio sea por lo menos de clase B, que no libere niveles detectables de cadmio en ácido acético al 4% durante el procedimiento de ensayo;
- Se requiere que el espectrofotómetro de absorción atómica tenga límites de detección no superiores a $0,02 \text{ mg l}^{-1}$ para el cadmio.

La cantidad de cadmio r en el volumen total de la disolución de extracción en miligramo de cadmio por decímetro cuadrado de superficie, determinada mediante el procedimiento especificado en la norma británica BS 6748:1986, expresada en mg dm^{-2} , se calcula a partir de *

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \quad (\text{mg dm}^{-2})$$

Donde

- r : el resultado de la medición; masa de Cd lixiviado por unidad de superficie (mg dm^{-2})
- V_L : el volumen del lixiviado (l)
- a_V : la superficie del recipiente (dm^2)
- d : factor de dilución de la muestra
- c_0 : concentración de cadmio en la disolución de extracción (mg l^{-1})

Con

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1}$$

- A_0 : absorción del metal en el extracto de muestra
- B_0 : ordenada en el origen de la curva de calibración
- B_1 : pendiente de la curva de calibración

Hay cuatro parámetros en la ecuación para el resultado, y tres parámetros adicionales especificados en el procedimiento para controlar el proceso de lixiviación. Esto da siete magnitudes de influencia importantes: concentración de cadmio en la disolución del extracto, volumen, área, factor de dilución, concentración de ácido, tiempo y temperatura de lixiviación.

Validación

Este procedimiento local se basa en un procedimiento normalizado establecido, previamente validado, por lo que la lista de parámetros se considera completa. Además, hay una importante bibliografía sobre el proceso, que confirma que el tiempo, la temperatura y la concentración de ácido son los únicos parámetros importantes para la lixiviación en una disolución no agitada.

El método normalizado no especifica la forma exacta del cálculo de c_0 , lo que permite cualquier procedimiento con un rendimiento adecuado. Esto hace que la responsabilidad de la elección del procedimiento de determinación mediante AAS, y su validación, recaiga claramente en el laboratorio. En consecuencia, se valida la técnica de medición, que incluye una comprobación de

* Obsérvese que en la referencia [8], esta ecuación se amplía para incluir los factores de concentración del reactivo, tiempo y temperatura, simplemente para hacer explícita la estimación de la incertidumbre. Aquí solo se presenta el cálculo utilizado para el resultado, de conformidad con la sección 6.

la linealidad utilizando patrones de calibración diluidos, una comprobación de la precisión, el límite de cuantificación (para confirmar que el valor medido está dentro del rango lineal) y una comprobación del sesgo utilizando una disolución de referencia preparada independientemente. Se variaron los parámetros de funcionamiento de los instrumentos, como los caudales de gas, para comprobar si había efectos significativos. Estas medidas confirman que, siempre que la calibración se lleve a cabo en la misma ejecución analítica en que se miden las soluciones de ensayo y no se modifiquen los parámetros del instrumento durante la ejecución, no hay factores significativos adicionales. Por consiguiente, la ecuación puede aceptarse como suficientemente completa y no es necesario considerar parámetros adicionales.

Identificar la importancia relativa de cada magnitud de influencia

Este método normalizado proporciona instrucciones explícitas para el control de todas las magnitudes de influencia, incluidas las tolerancias en el equipo de medición y los patrones de calibración. Sólo hay dos cuestiones dignas de mención: las mediciones relacionadas con la longitud, y el método de calibración particular utilizado para el espectrómetro.

Las mediciones de longitud sustentan tanto la determinación del área como del volumen de lixiviado utilizado, ya que este último se especifica por referencia a una medición entre la superficie del líquido y el borde del recipiente que se va a analizar. Concretamente, la norma británica BS 6748:1986 exige que el recipiente se llene hasta 1 mm del punto de rebose, medido desde el borde superior de la muestra, o hasta 6 mm del borde extremo de un recipiente con borde plano o inclinado. Los requisitos en sí no son especialmente estrictos, pero aun así reducen los posibles errores de llenado a menos del 2% para la mayoría de los fines prácticos. Por consiguiente, es evidente que la medición de las tolerancias (1 mm o 6 mm, respectivamente) tendrá poco efecto en los resultados del ensayo siempre que se cumpla el requisito.

La medición de áreas será más difícil de lograr con suficiente incertidumbre, principalmente debido a las intrínsecas dificultades prácticas de medir las dimensiones interiores, incluso para formas simples. Sin embargo, aunque habrá que tener cuidado en las mediciones, el control de la regla o del calibre utilizado es un problema relativamente menor. Los requisitos típicos serán medir del orden de 10 cm, y la mayoría de las reglas técnicas pueden medirlo fácilmente con incertidumbres muy por debajo del 1% (como rsd). Por consiguiente, aunque la medición de la superficie es importante, es poco probable que el dispositivo de medición real requiera una atención especial.

Aunque el procedimiento especifica la incertidumbre de la disolución de calibración, la aplicación exacta de este patrón de medición queda a discreción del laboratorio. Esto se considera con más detalle en el apartado “validación”.

Elección y aplicación de las referencias apropiadas

Hay siete magnitudes de influencia: la concentración de cadmio en la disolución de extracción, el volumen, el área y el factor de dilución en la ecuación de medición, y la concentración de ácido, el tiempo y la temperatura especificados como condiciones. Para establecer la trazabilidad del resultado, es necesario establecer la trazabilidad de estos parámetros con una incertidumbre adecuada.

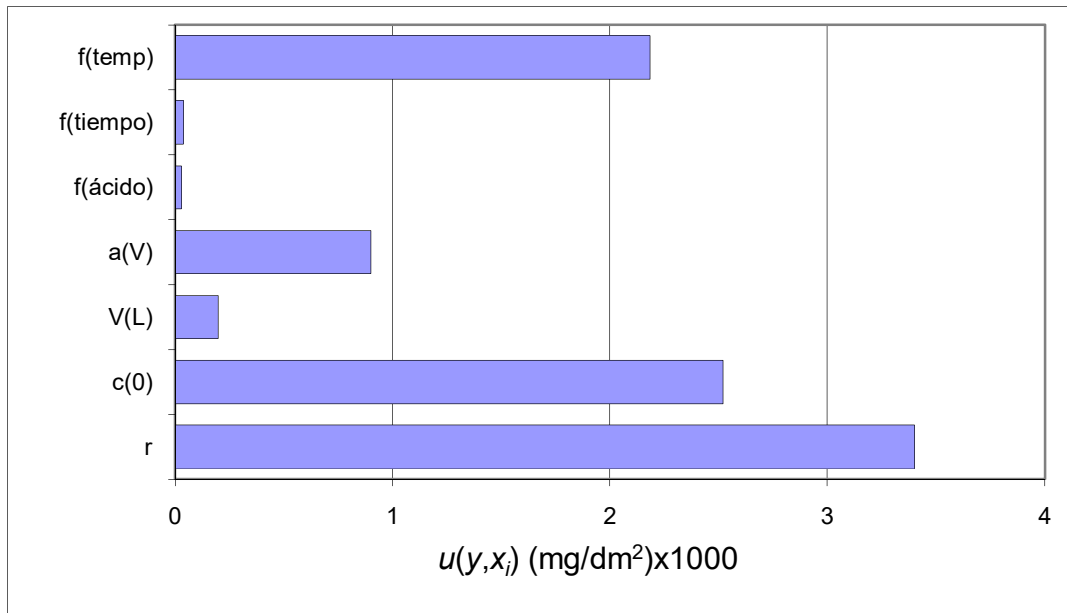
- *Concentración c_0 . A_0 , B_0 y B_1* relacionan la concentración de la disolución de extracción, que tiene la mayor contribución a la incertidumbre global, con la concentración de las disoluciones de calibración, estableciendo la trazabilidad a los valores de las disoluciones

de calibración. Estas disoluciones de calibración se obtuvieron diluyendo la disolución de referencia de (500 ± 1) mg l⁻¹ de cadmio en ácido acético al 4% v/v. La concentración de la disolución de referencia es trazable a una disolución NIST SRM según el certificado del fabricante. El NIST ha demostrado su capacidad de medición para determinar la concentración de cadmio en la disolución en una comparación clave en el CIPM. Las etapas de dilución se realizaron con material de vidrio volumétrico, cuyo fabricante especifica el valor del volumen y su tolerancia. También se disponía de detalles sobre el procedimiento utilizado para establecer la trazabilidad al SI. Las disoluciones de calibración se midieron mediante espectrometría de absorción atómica y luego se emplearon los valores de absorción y la concentración de la disolución de calibración para calcular la ordenada en el origen (B_0) y la pendiente (B_1) de la curva de calibración mediante una regresión lineal de mínimos cuadrados. Estas actividades logran trazabilidad para c_0 .

- V_L es el volumen del lixiviado. Se mide con una probeta. El volumen determinado por la probeta se controla adecuadamente mediante tolerancias de fabricación de acuerdo con las normas de material de vidrio referidas, por lo que basta con adquirirlo a un proveedor de confianza de acuerdo con las especificaciones. Sin embargo, como es habitual, es razonable realizar una comprobación sencilla del vidrio de laboratorio en el momento de la recepción, aunque solo sea con un equipo similar, para controlar posibles errores de fabricación.
- La medición de la longitud se realiza colocando una marca en el recipiente utilizando una regla para comprobar la distancia de 1 o 6 mm. Esta no es una medida crítica, por lo que la calibración específica de la regla es innecesaria. Sin embargo, como cuestión de precaución habitual, la regla se comprobó al recepcionarse en el laboratorio utilizando un calibre Vernier calibrado (disponible para otras mediciones).
- a_V es la superficie del recipiente. Se mide utilizando una regla comprobada como se ha indicado anteriormente.
- d es un factor por el que se diluyó la muestra. No se utiliza en esta determinación, por lo que no es necesaria ninguna declaración de trazabilidad.
- *Concentración de ácido.* La norma británica BS 6748:1986 especifica los valores de la concentración de ácido, basados en el ácido acético glacial de pureza declarada. Dado que la influencia de los cambios en la concentración de ácido es pequeña (la estimación de la incertidumbre se basa en el rango de pureza del fabricante), no se requieren más medidas para la trazabilidad al SI.
- *Tiempo.* La duración del proceso de lixiviación se especifica en la BS y debe ser controlado. Debido a que el tiempo tiene una influencia tan pequeña en la incertidumbre estándar combinada, basta con controlar la duración con un reloj normal de laboratorio, que sólo debe comprobarse ocasionalmente con una señal de tiempo apropiada.
- *Temperatura.* La BS 6748:1986 cita un rango de temperatura de (22 ± 2) °C. Dado que la influencia de la temperatura es la segunda mayor contribución a la incertidumbre global, es necesario controlarla y medirla con un termómetro, que es comprobado y calibrado por el fabricante cada dos años. El fabricante tiene la acreditación para realizar este servicio de calibración. De esta manera se establece la trazabilidad al SI.

Evaluación de la incertidumbre de medida

La evaluación de la incertidumbre de medida se describe en la Guía Eurachem/CITAC “Cuantificación de la Incertidumbre en la Medición Analítica” en las páginas 72 – 80 [8]. Las incertidumbres derivadas de las diferentes cantidades de influencia se indican en la figura siguiente (las contribuciones a la incertidumbre del tiempo, temperatura y concentración ácida se asocian a factores de corrección nominales, introducidos únicamente para apoyar la evaluación de la incertidumbre [8]).



Bibliografía

1. ISO/IEC 17025:2017, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories ISO, Geneva, (2017).
2. ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM) ISO, Geneva, (2007). Also published (with minor corrections) as JCGM 200:2012, available from <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>.
3. V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. Available from <http://www.eurachem.org>.
4. B Magnusson and U Örnemark (Eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from <http://www.eurachem.org>.
5. The International System of Units (SI), 8th Edition, 2006 (updated in 2014) (<http://www.bipm.org>).
6. V Barwick (Ed), Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation (3rd ed. 2016). ISBN 978-0-948926-32-7. Available from <http://www.eurachem.org> and <http://www.citac.cc>.
7. R. Bettencourt da Silva and A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Available from <http://www.eurachem.org>.
8. S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, (3rd ed. 2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Available from <http://www.eurachem.org>.
9. ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), ISO, Geneva, (2008). Also available as JGCM 100:2008 at <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>.
10. B Taylor. NIST Special Publication 811: Guide for the Use of the International System of Units (SI). (U.S. Government Printing Office, Washington, DC, October 1995).
11. ISO 80000-9:2009, Quantities and units - Part 9: Physical chemistry and molecular physics, ISO, Geneva, (2009).
12. ISO Guide 33:2015. Reference materials - Good practice in using reference materials, ISO, Geneva, (2015).
13. EEE/RM/062, The selection and use of reference materials; A basic guide for laboratories and accreditation bodies (2002). Available from <http://www.eurachem.org>.
14. ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers. ISO, Geneva, (2016).

15. ISO Guide 31:2015, Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation. ISO, Geneva (2015)
16. ISO Guide 35:2017, Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. ISO, Geneva (2017)
17. BS 6748:1986, Specification for limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware. British Standards Institution, London (1986)

Nota: Se puede encontrar material de lectura adicional, junto con referencias actuales para la mayoría de las fuentes citadas anteriormente, en la Lista de lectura de Eurachem en <http://www.eurachem.org>.

INTENTIONALLY BLANK

