

Trazabilidad Metrológica y Materiales de Referencia

21 Mayo 2020

Lic Esp Patricia Gatti



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial



Ministerio de
Desarrollo Productivo
Argentina

Comparabilidad metrológica de los resultados de medida

Los **resultados de medida**, para magnitudes de una naturaleza dada, son **comparables** si son **metrológicamente trazables a la misma referencia**.



EJEMPLO: Los resultados de medida de las distancias entre la Tierra y la Luna y entre París y Londres son metrológicamente comparables si son metrológicamente trazables a la misma **unidad de medida**, por ejemplo, el metro.

Compatibilidad metrológica de los resultados de medida

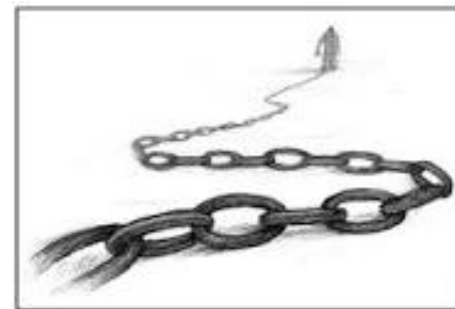
Propiedad de un conjunto de **resultados de medición** de un **mensurando** específico, tal que el valor absoluto de la diferencia de cualquier par de **valores medidos** a partir de dos resultados de medición distintos, sea inferior a un cierto múltiplo seleccionado de la **incertidumbre estándar** de esta diferencia.

(Ayuda a decidir sobre valores atribuibles o no al mismo mensurando dentro de un conjunto de valores posibles).

Trazabilidad

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**.



Trazabilidad

.....trazabilidad **metrológica**

NOTA 1 – En esta definición, la

referencia puede ser la definición de una **unidad de medida**, mediante una realización práctica, un **procedimiento de medida** que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal, o un **patrón**.

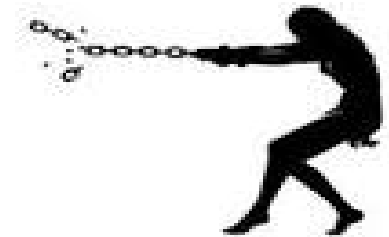
NOTA 2 – La trazabilidad metrológica requiere una **jerarquía de calibración** establecida.



Trazabilidad

.....trazabilidad **metrológica**

NOTA 5 – La trazabilidad metrológica de un resultado de medida **no garantiza** por si misma la **adecuación de la incertidumbre de medida a un fin dado, o la ausencia de errores humanos.**



Importancia de la trazabilidad

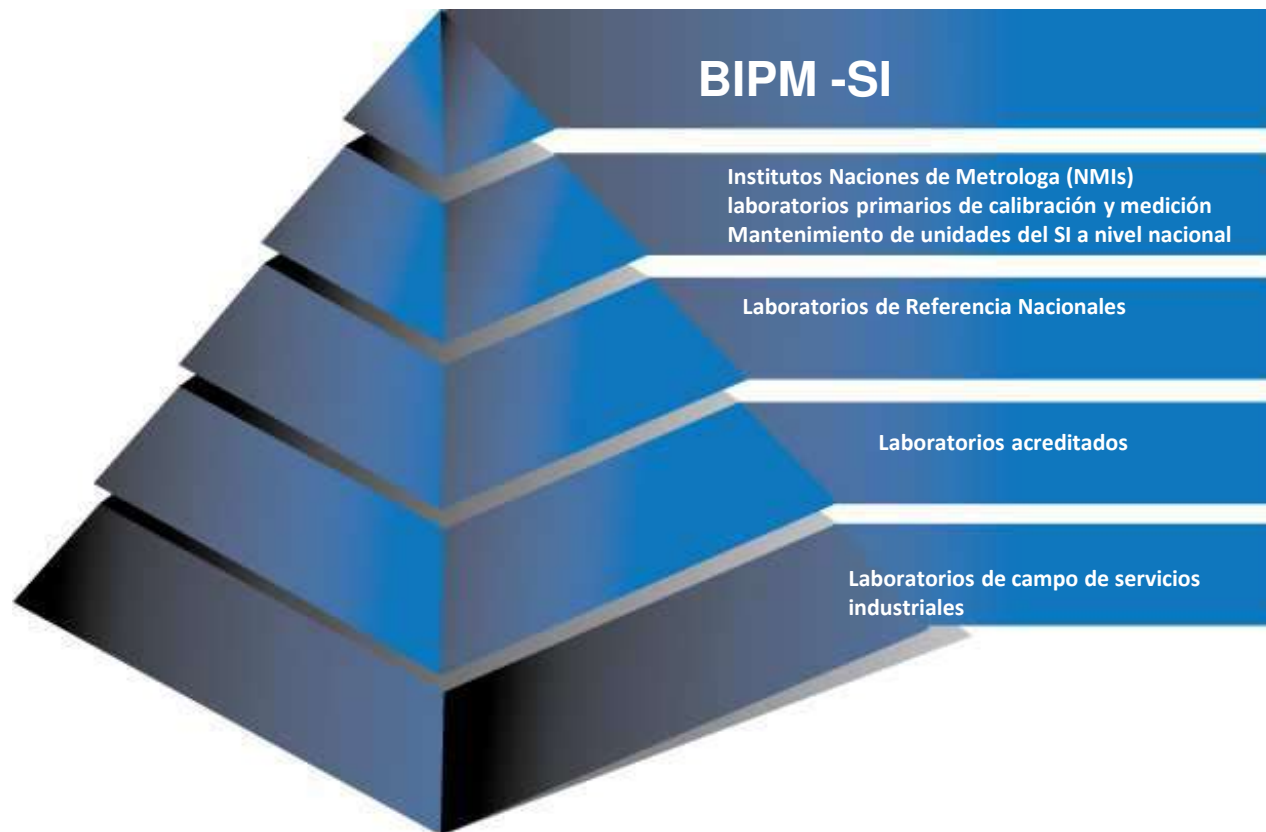
-Permite la **comparación** entre los resultados a través del:

- tiempo y lugar
- entre laboratorios de mediciones
- entre industrias y sectores de aplicación
- entre países
- entre el presente y el futuro

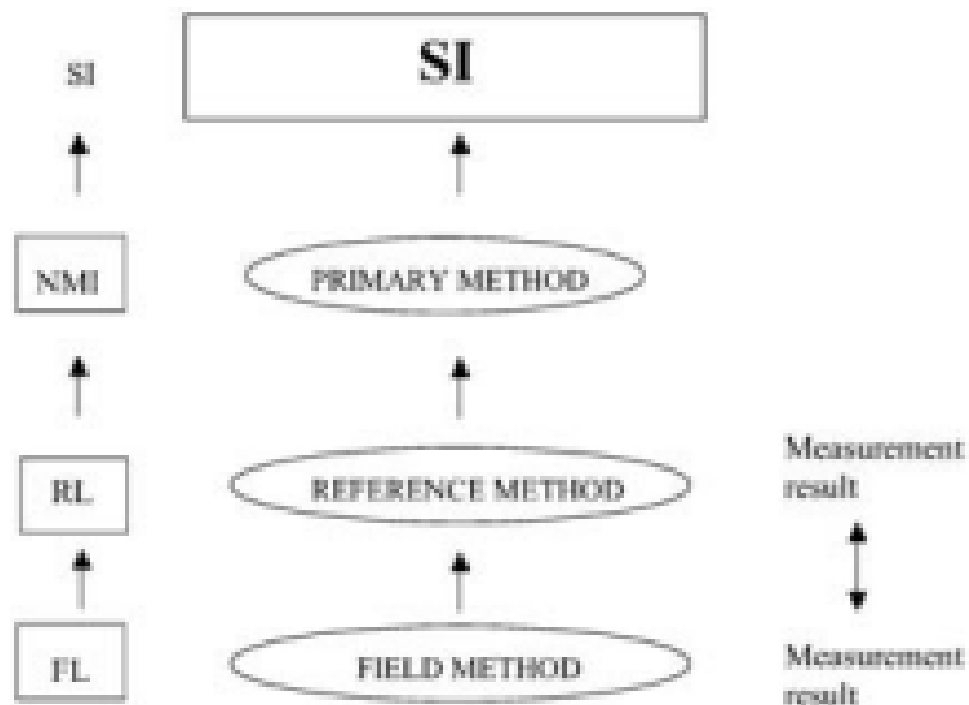
-Aumenta la confiabilidad de los resultados

→ No es una opción adicional. Es un requisito de la norma ISO 17025.

Jerarquía metrológica de laboratorios de calibración y medición, y Trazabilidad al SI



Trazabilidad al SI y métodos



Método primario

Método primario de medición

establece un enlace directo del resultado de medición con la unidad del SI de la magnitud correspondiente (el mol)

ej : titulación coulombimétrica a corriente constante, Gravimetría, Volumetría, Coulombimetría, Dilución Isotópica Espectrometría de Masas, qRMN

Es un método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación se describe y se entiende completamente, para el cual se tiene una declaración completa de incertidumbre en términos de unidades del SI y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a un patrón de la misma magnitud que es medida

Métodos secundarios

Muy usados, accesibles y versátiles. Requieren de patrones/estándares/MRC de la misma naturaleza que se pretende medir

La mayoría de ellos se basan en una comparación o de la señal obtenida para la muestra con las señales obtenidas para los estándares primarios o secundarios. Curvas de Calibración.

Ejemplos: Cromatografías: Líquida de alta presión (HPLC, LC-MS), Gaseosa (GC, GC-MS), Iónica (IC), etc.; Espectrometrías: UV-visible, Absorción Atómica (AA), Emisión Atómica (ICP-OE, ICP-MS), Fluorescencia de Rayos X (XRF), etc.

Via 1 de trazabilidad:

La trazabilidad a las unidades de medida SI se puede lograr mediante **referencia a un patrón primario** apropiado o mediante la **referencia a una constante natural**, cuyo valor en términos de la unidad SI pertinente es conocido y recomendado por la Confederación General de Pesas y Medidas (CGPM) y el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM)

Via 2 de trazabilidad: por medio de **CRM** con trazabilidad demostrada al SI para la magnitud en cuestión



ISO/IEC 17025:2017

6.5 Trazabilidad metrológica

6.5.1 Establecer y mantener la trazabilidad metrológica de los resultados de sus mediciones por medio de una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medición, vinculándolos con la referencia apropiada.

ISO/IEC 17025:2017

6.5 Trazabilidad metrológica

6.5.2 Resultados trazables al SI mediante:

- a- Calibración realizada por laboratorio competente (via 1 de trazabilidad para laboratorios de calibración)
- b- Valores certificados de Materiales de Referencia Certificados, trazables al SI y producidos por productores competentes. **(via 2 de trazabilidad)**
- c- Realización directa de unidades SI aseguradas por comparación, directa o indirecta, con patrones nacionales o internacionales. **(via 1 de trazabilidad)**

ISO/IEC 17025:2017

6.5 Trazabilidad metrológica

6.5.3 Cuando la trazabilidad al SI no sea técnicamente posible, demostrar trazabilidad a referencia apropiada, por ejemplo:

- a) valores certificados de materiales de referencia certificados suministrados por un productor competente;
- b) resultados de los procedimientos de medición de referencia, métodos especificados o normas de consenso que están descritos claramente y son aceptados, en el sentido de que proporcionan resultados de medición adecuados para su uso previsto y asegurados mediante comparación adecuada.

ISO/IEC 17025:2017

6.4 Equipamiento

6.4.6 . El equipo de medición debe ser calibrado cuando:

- La **exactitud o incertidumbre** de medición afectan la **validez** de los resultados informados.
- Se requiere la calibración del equipo para establecer la **trazabilidad metrológica del resultado** informado.
- **NOTA:** Los tipos de equipos que pueden afectar la validez del resultado pueden ser aquellos que:
 - Miden directamente al mensurando (ej balanza)
 - Sus mediciones se usan para corregir otros valores medidos (ej termómetros)
 - Se usan para obtener un resultado de medición calculado a partir de magnitudes múltiples.



ISO/IEC 17025:2017

6.4 Equipamiento

6.4.7 . Se debe establecer un **Programa de Calibración**, el cual se debe:

✓ **Revisar y ajustar**, según sea necesario.

El “equipamiento” incluye, sin limitarse:

- Instrumentos de medición y equipamiento de laboratorio químicos
- Patrones de medición /Materiales de Referencia Certificados

Rol de la Validación de métodos en la Trazabilidad.

- La Validación ha sido identificada como un **factor clave para establecer trazabilidad.**
- El rol de validación al establecer trazabilidad es **comprobar si el método ha sido suficientemente bien definido e incorpora todos los requerimientos de trazabilidad necesarios.**
- Eurachem/CITAC Guide-2019 “Traceability in Chemical Measurement”
- THE SELECTION AND USE OF REFERENCE MATERIALS (Eurachem 2002)

Materiales de referencia (VIM)

Material de Referencia (5.13): Material suficientemente **homogéneo y estable** con respecto a propiedades especificadas, establecido como **apto para su uso previsto** en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

Nota 2: Los Materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad.

Ejemplo1: ejemplos de materiales de referencia que representan magnitudes

- a) Agua de pureza declarada, cuya viscosidad dinámica se emplea para la calibración de viscosímetros
- b) Suero humano sin valor asignado a la concentración de colesterol inherente, utilizado solamente como material para el control de la precisión de la medida
- c) Tejido de pescado con una fracción másica determinada de dioxina, utilizado como calibrador

Ejemplo2: ejemplos de materiales de referencia que representan propiedades cualitativas

- a) Carta de colores mostrando uno o mas colores especificaos
- b) ADN conteniendo una secuencia especificada de nucleótido

Nota 5: Algunos materiales de referencia tienen valores asignados que son metrologicamente trazables a una unidad de medida fuera de un sistema de unidades. Tales materiales incluyen vacunas a las que la OMS ha asignado Unidades Internacionales (UI)

Material de Referencia Certificado (5.14)

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**.

Ejemplo: Suero humano con valores asignados a la concentración de colesterol y a la incertidumbre de medida indicados en un certificado, empleado como calibrador o como material para el control de la veracidad de la medida

NOTA 1: La documentación mencionada se proporciona en forma de “certificado” ([véase ISO 31](#))

Nota2: Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse en las Norma ISO 17034 (ISO Guide35) .

Material de referencia primario: aquel que tiene la **mas alta calidad metrológica** y cuyo valor se determina por medio de un **método primario**

Materiales de referencia según ISO

Material de referencia (MR). Material, suficientemente **homogéneo y estable** con respecto a uno o mas propiedades específicas, las cuales han sido establecidas que **son adecuadas para los fines previstos** de un proceso de medición.

- **Material de referencia certificado (MRC).** Material de referencia, caracterizado por un **procedimiento metrológico válido** para una o mas propiedades específicas acompañadas de un **certificado** que provee los **valores de la propiedad** especificada, su **incertidumbre**, y una **declaración de trazabilidad metrológica**.

Existen otras denominaciones. Por ejemplo, estándar primario, estándar secundario, SRM, ERM, estándar de calibración, etc

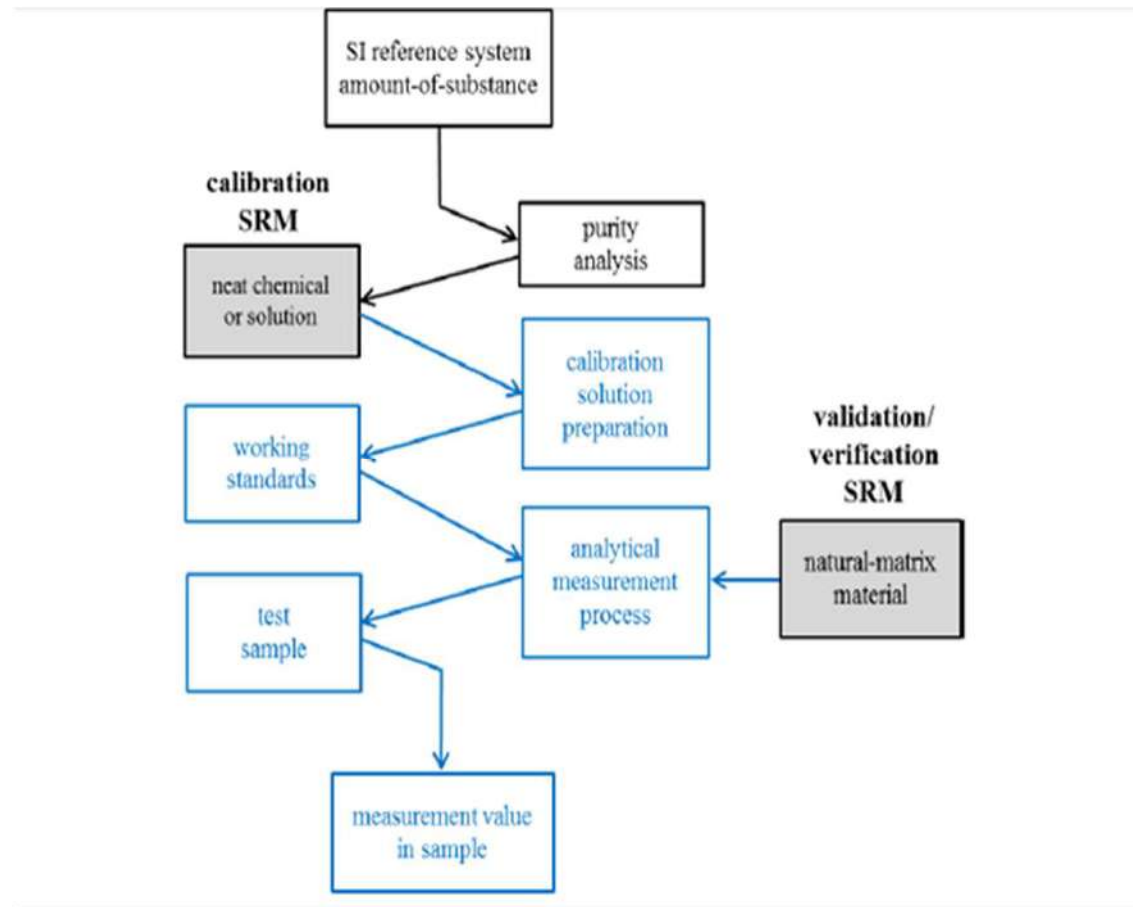


Tipos de Materiales de Referencia usados en los laboratorios quimicos

- Patrones Primarios de alta pureza (ejemplo gases)
- Soluciones estándares (solución de pesticidas, mg/l)
- Estándares físico-químicos (punto de fusion, viscosidad)
- Materiales de referencia de matrices (muestras naturales y/o fortificadas)



Usos del MR en la medición: calibración y medición



Algunos usos de los Materiales de Referencia

- **Calibración** de instrumentos (soluciones de calibración. Materiales alta pureza)
- **Validación** de métodos/verificación (materiales de referencia en matriz)
- Confirmación de **identidad** (soluciones de calibración. Materiales alta pureza)
- Establecer **trazabilidad** de resultados (soluciones de calibración. Materiales alta pureza)
- Evaluación de **error sistemático** (sesgo) (materiales de referencia en matriz)
- Cálculo de **incertidumbre**
- **Control de calidad, ensayos de aptitud**

Nota:

- Un mismo MR no debe cumplir doble función (calibración y control de calidad).
- El MR no debería contribuir mas de 1/3 (o 1/5) de la incertidumbre del resultado



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1641e

Mercury in Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended for the calibration of instruments and techniques used for the determination of mercury in natural waters. It is designed for the preparation of calibration solutions and for use as a “spike” sample in a “method-of-additions” analytical procedure. A unit of SRM 1641e consists of 10 ampoules, each ampoule containing approximately 10 mL of solution consisting of a trace amount of mercury in approximately 3 % mass fraction nitric acid and 2 % mass fraction hydrochloric acid, equivalent to amount-of-substance concentration (molarity) values of approximately 0.5 mol/L nitric acid and 0.5 mol/L hydrochloric acid.

Certified Mass Fraction Value: The certified mass fraction of mercury is based on (1) gravimetric preparation using traceable high-purity metal and (2) cold-vapor isotope dilution inductively-coupled plasma mass spectrometry (CV-ID-ICP-MS) [1]. The certified mercury content and its estimated uncertainty are:

Table 1. Certified Mass Fraction Value of Mercury

0.1016 mg/kg \pm 0.0017 mg/kg

The uncertainty in the certified value is given as an expanded uncertainty $U = ku_c$, where u_c is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO/JCGM Guide [2] and k is a coverage factor ($k = 2$) used to obtain an approximate confidence level of 95 %. The value of u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the gravimetric preparation, ICP-MS measurement and stability assessment over the shelf life of the material.

Expiration of Certification: The certification of SRM 1641e is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 June 2024**, provided the SRM is handled and stored in accordance with instructions given in this certificate (see “Instructions for Handling, Storage, and Use”). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Ejemplo: Certificado de un MR. Valores certificados, de referencia e informados

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 1546

Meat Homogenate

Standard Reference Material (SRM) 1546 is intended primarily for validation of methods for determining fatty acids, cholesterol, proximates, calories, vitamins, and elements in canned meat products and similar materials. This SRM can also be used for quality assurance when assigning values to in-house reference materials. The meat homogenate is a mixture of pork and chicken products blended together in a commercial process. A unit of SRM 1546 consists of four cans, each containing approximately 85 g of material.



Certified Concentration Values: A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1]. The certified concentration values of selected fatty acids and cholesterol in SRM 1546 are provided in Table 1 and certified concentration values for calcium, magnesium, phosphorus, potassium, sodium, and zinc are provided in Table 2. Analyses for value assignment were performed by NIST and collaborating laboratories. All certified values are calculated as the mean of the mean values from NIST methods and the grand mean of the results provided by collaborating laboratories. These means were combined without weighting. The associated uncertainties are expressed at the 95 % level of confidence [2-4]. Values are reported on an as-received (not dry-mass) basis in mass fraction units [5].



Reference Concentration Values: A NIST reference value is a noncertified value that is the best estimate of the true value based on available data; however, the value does not meet NIST criteria for certification [1] and is provided with associated uncertainties that may reflect only measurement reproducibility, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods. Reference concentration values are provided for additional fatty acids (Table 3), proximates and calories (Table 4), water-soluble vitamins and sucrose (Table 5), minerals and trace elements (Table 6), and amino acids (Table 7). These reference concentrations were derived from results reported by NIST or collaborating laboratories. Values are reported on an as-received (not dry-mass) basis in mass fraction units [5].



Information Concentration Values: A NIST information value is a value that may be of interest to the SRM user, but insufficient information is available to assess the uncertainty associated with the value therefore no uncertainty is provided [1]. Information concentration values for additional analytes are provided in Table 8.

Expiration of Certification: The certification of SRM 1546 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **30 April 2014**, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in



JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®- BB430

Organochlorine pesticide ¹⁾	Mass Fraction	
	Certified value ²⁾ [mg/kg]	Certified uncertainty ³⁾ [mg/kg]
HCB	0.193	0.017
α -HCH	0.25	0.04
β -HCH	0.109	0.010
β -HEPO	0.213	0.016
p,p'-DDT	0.48	0.07
p,p'-DDD	0.222	0.022
p,p'-DDE	0.38	0.09

1) Organochlorine pesticide as measured by gas chromatography. Different sample preparation procedures (extraction and clean-up) were applied.
2) Unweighted mean of 5-8 accepted sets of results, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of units (SI).
3) The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 0.5 g.

Accepted as an ERM®, Geel, May 2011

Latest revision: October 2013

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons
European Commission
Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements
Retieseweg 111
B-2440 Geel, Belgium



Registration No. 265-RM
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 3

Proveedores de MR/MRC ISO 17034:2016

Requisitos generales para la competencia de productores de Materiales de Referencia

Proveedores de MR/MRC: MMI; laboratorios de referencia o productores comerciales competentes para la producción de materiales de referencia certificados, productores comerciales

Puntos críticos: diseño del material (mensurando/matriz), estudios de Homogeneidad, estudios de Estabilidad, control del lote post producción

Valores certificados: (ISO Guide 30:2015) valores asignados a una propiedad de un Material de Referencia que es acompañado de una declaración de su incertidumbre y de su trazabilidad metrológica identificada como tal en el correspondiente Certificado

Caracterización de MRC

Requerida para asignar valor a la propiedad.

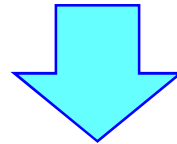
La caracterización puede incluir, pero no se limita a, los siguientes enfoques:

- a) uso de un **único procedimiento de medición de referencia** (como se define en la Guía ISO/IEC 99) **en un solo laboratorio**;
- b) caracterización de un mesurando definido no operacionalmente utilizando **dos o más métodos** de exactitud demostrable **en uno o más laboratorios competentes**;
- c) caracterización de un mensurando **definido operacionalmente** usando una **red de laboratorios competentes**;
- d) **transferencia de valor de un MR a un candidato a MR muy similar**, llevada a cabo utilizando un único método, realizado por un laboratorio;
- e) caracterización basada en la masa o volumen de los ingredientes utilizados en la **preparación** del MR.

Conmutabilidad de un material de referencia

La conmutabilidad de un MR se refiere a la **capacidad del MR**, caracterizado por un procedimiento de medición para actuar como un calibrador o un material de control de calidad para un **segundo procedimiento de medición** aplicado a **ensayos de rutina**.

Se utiliza para evaluar si el MR tiene el mismo comportamiento que las muestras de rutina en procedimiento de medición de rutina y en el procedimiento de medición utilizado para asignar valor al MR.



Se realiza para demostrar que el MR es apto para el uso previsto

Que el MR sea adecuado para procedimientos de medición de rutina es una condición necesaria para poder dar trazabilidad a las mediciones de rutina.

Mediciones dependientes del método y trazabilidad

En el caso de **mensurandos definidos operacionalmente** (el procedimiento de medición define al mensurando); la trazabilidad se establece hacia el método de medición.

Se deben utilizar MRC para confirmar que el método se aplica correctamente.

El MRC se certifica a través de una red de laboratorios competentes que aplican el mismo método de medición, hacia el cual se establece la trazabilidad metrológica.

Métodos cualitativos

- En el empleo de **métodos cualitativos** se debe contar con una referencia reconocida, cuando exista, respecto de la cual la propiedad del valor que se quiere determinar pueda ser comparado. Esta referencia puede estar referida en una norma o método reconocido.
- Criticos a la hora de la validación del método!. Los métodos caualitativos se validan

Para demostrar trazabilidad metrológica **laboratorio**

debe:

- ❑ Tener una **definición clara del del mensurando**.
- ❑ **Documentar el proceso de medición** o el sistema de medición usado para establecer la declaración y **proveer una descripción de la cadena de calibración** que fue usada para establecer una conexión a una referencia específica
- ❑ Desarrollar la **medición primaria del mensurando** (via 1 del esquema de trazabilidad) o la **medición por métodos secundarios (via 2 del esquema de trazabilidad)** dando una clara información de los CRM usados
- ❑ Establecer el resultado de medición que incluya la **incertidumbre**.
- ❑ Demostrar la implementación de un **sistema de aseguramiento de la calidad** de la medición por parte de laboratorio que permita visualizar el sistema de medición y su trazabilidad. El grado de complejidad del mismo depende de la credibilidad que se quiera demostrar.



Usuarios de MRC/MR

- Criterios para la selección del proveedor del MR/MRC
- Análisis de la trazabilidad metrológica declarada para la propiedad de interés de acuerdo al uso previsto.
- Leer los certificados exhaustivamente!

- Uso de otras muestras control y sus alcances: ítems de ensayo provenientes de estudios interlaboratorio.
LIMITACIONES
- Uso de otras muestras control: muestras con valor asignado por un laboratorio de referencia.
LIMITACIONES

Bibliografía

- ISO 17034:2016 General Requirements for the competence of Reference Material Producers
- ISO Guide 30:2015 Reference Materials-Selected Terms and definitions
- ISO Guide 31:2015 Reference Materials- Contents of certificates, labels and accompanying documentation
- ISO Guide 35:2017 Reference Materials-General and statistical principles for certification
- • EURACHEM/CITAC Guide (2019) Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement
- THE SELECTION AND USE OF REFERENCE MATERIALS (Eurachem 2002)

- European Reference Materials (EMR), Comisión Europea – IRMM. www.erm-crm.org

- ISO 17511 “In vitro diagnostic in medical devices-measurement of quantities in samples of biological origin—metrological traceability of values assigned to calibrators and control materials”•

Muchas gracias



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial



Ministerio de
Desarrollo Productivo
Argentina