



Inter American Accreditation Cooperation

ILAC-G9:2005
Guía para la selección y uso de Materiales de Referencia

**Este documento es una traducción al español del documento ILAC-G9:2007,
preparada y endosada por IAAC**

CLASIFICACIÓN

Este documento está clasificado como un Documento Guía de IAAC.

AUTORIZACIÓN

Publicación N° :	01
Traducción preparada por:	Subcomité de Documentación
Fecha:	julio de 2007
Revisión N°:	00
Aprobado por:	Subcomité de Documentación
Fecha de publicación:	17 de agosto de 2007
Fecha de aplicación:	inmediata
Número de documento:	IAAC GD 021/07
Enviar preguntas a:	Secretariado de IAAC
Teléfono:	+52 (55) 9148-4300
Fax:	+52 (55) 5591-0529
E-mail:	secretariat@iaac.org.mx

DISPONIBILIDAD

El secretariado de IAAC tiene copias disponibles de este documento, impresas o en disquete, en inglés y español.

DERECHOS DE AUTOR

IAAC posee todos los derechos de autor de este documento. Está prohibida la copia de este documento para su venta.

Original : inglés



Inter American Accreditation Cooperation

Copyright ILAC 2005

ILAC propicia la reproducción autorizada de sus publicaciones, o partes de las mismas, por las organizaciones que deseen utilizar dicho material en áreas relacionadas con la educación, la normalización, la acreditación, las buenas prácticas de laboratorio u otros objetivos pertinentes al campo de conocimientos o de trabajo de ILAC.

Las organizaciones que solicitan permiso para reproducir el material adquirido de publicaciones de ILAC deben contactar la Presidencia o el Secretariado de ILAC por escrito o a través de medios electrónicos como el e-mail.

La solicitud de permiso debe detallar claramente:

- 1) la publicación de ILAC, o parte de la misma, para la cual se solicita el permiso;
- 2) dónde aparecerá el material reproducido y para qué se utilizará;
- 3) si el documento que contiene el material de ILAC se distribuirá comercialmente, dónde se distribuirá o venderá, y en qué cantidad;
- 4) toda otra información relacionada que pueda ayudar a ILAC a otorgar el permiso.

ILAC se reserva el derecho de negar el permiso sin informar las razones para ello.

El documento en el cual aparecerá el material deberá incluir una declaración de reconocimiento a la contribución realizada por ILAC.

El permiso de ILAC para reproducir su material solamente se extenderá hasta donde establezca la solicitud original. Toda variación en el uso declarado del material de ILAC se deberá notificar previamente por escrito a la misma con vistas a un permiso adicional.

ILAC no se responsabilizará por el uso de su material en otro documento.

Toda violación del permiso anterior para reproducir o todo uso no autorizado del material de ILAC quedan estrictamente prohibidos y pueden dar lugar a procesos legales.

Para obtener permiso o pedir detalles adicionales, tenga a bien contactar con:

The ILAC Secretariat,
c/- NATA,
7 Leeds Street,
Rhodes, NSW, Australia, 2138,
Fax: +61 2 9743 5311,
Email: ilac@nata.asn.au

TABLA DE CONTENIDO

PREÁMBULO	4
OBJETIVO	4
SOBRE EL AUTOR	4
INTRODUCCIÓN.....	5
TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA.....	5
CLASIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA	6
TRAZABILIDAD DE MATERIALES DE REFERENCIA	7
DISPONIBILIDAD Y SELECCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA.....	7
USOS DE MATERIALES DE REFERENCIA.....	8
Validación del Método e Incertidumbre de la Medición.....	8
Verificación del Uso Correcto de un Método.....	9
Calibración	9
Control de Calidad y Aseguramiento de Calidad (QC y QA)	9
EVALUACIÓN DE LA IDONEIDAD DE MATERIALES DE REFERENCIA	10
Certificados e Informes de Apoyo	11
Evaluación de la Idoneidad de los Materiales de Referencia	11
PREPARACIÓN INTERNA DE MATERIALES DE REFERENCIA.....	11
DEFINICIONES	12
PUBLICACIONES CLAVES SOBRE MATERIALES DE REFERENCIA.....	13
REFERENCIAS	13
Figura 1: Superposición entre funciones asociadas con la trazabilidad de la medición y la calidad analítica	15
Figura 2: Evaluación de la idoneidad de un material de referencia.....	16



Inter American Accreditation Cooperation

PREÁMBULO

Este documento reemplaza ILAC G9:1996 Guía para la selección y uso de materiales de referencia certificados. La guía fue revisada y expandida para incluir el volumen de información en constante crecimiento que está actualmente disponible en esta materia.

OBJETIVO

El objetivo de este documento es proporcionar una guía corta, simple y amistosa al usuario, para los laboratorios y organismos de acreditación y de certificación. Emplea principalmente definiciones VIM (1) y ISO (2) y proporciona referencias a otros textos más completos y especializados. Pretende ofrecer ayuda para el inexperto más que al experto y necesariamente simplifica algunos tópicos. Incluye la discusión y aclaración de algunos temas malentendidos. Aunque se basa en los requisitos de las mediciones químicas, se espera que también sea de utilidad en otras áreas de medición.

SOBRE EL AUTOR

Este documento ha sido preparado por el Comité de Acreditación de ILAC conjuntamente con el Comité de Laboratorios de ILAC y endosado por la membresía de ILAC.

GUIA PARA LA SELECCIÓN Y USO DE MATERIALES DE REFERENCIA

INTRODUCCIÓN

Existe un número de textos reconocidos y detallados sobre varios aspectos de los materiales de referencia y éstos se enumeran al final de este documento, junto con algunas definiciones internacionalmente reconocidas (1-4). Este documento tiene por objeto proporcionar una guía simple en el uso de los materiales de referencia (MRs) dentro de un programa de calidad más amplio. Los materiales de referencia son una herramienta importante en la realización de varios aspectos de la calidad de la medición y se usan para la validación del método, calibración, estimación de incertidumbre de la medición, capacitación, para el control de calidad interno (QC) y para el aseguramiento de la calidad externo (QA) (ensayos de aptitud).

En el sentido más amplio, puede asegurarse la validez de la medición cuando:

- se usan métodos validados y equipos apropiados
- personal calificado y competente emprende el trabajo
- se asegura la comparabilidad con mediciones hechas en otros laboratorios (trazabilidad e incertidumbre de la medición)
- se dispone de evidencia independiente de desempeño (ensayos de aptitud)
- se emplean procedimientos QC y QA bien definidos, preferentemente involucrando la acreditación de tercera parte.

A menudo una operación de medición sirve para más de un propósito de calidad y puede haber superposición de funciones como se ilustra en Figura 1 (página 14). Se requieren diferentes tipos de materiales de referencia para funciones diferentes. Por ejemplo, un material de referencia certificado podría ser deseable para la validación del método pero un material de referencia podría ser adecuado para QC en un trabajo.

Orientaciones más detalladas sobre el aseguramiento de la calidad (QA) de mediciones químicas, incluyendo materiales de referencia, calibración, control de calidad (QC) y validación se encuentran cubiertos en una guía conjunta de CITAC y Eurachem (5).

TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA

Se usan MRs para apoyar las mediciones relacionadas con composición química, propiedades biológicas, clínicas, físicas y de ingeniería así como áreas mixtas tales como sabor y olor. Ellos pueden caracterizarse para “identidad” (por ejemplo: estructura química, tipo de fibra, especies microbiológicas, etc.) o para “valores de propiedad” (por ejemplo, cantidad de entidad química especificada, dureza, etc.). Algunos tipos de materiales de referencia normalmente disponibles son los siguientes:

1. **Sustancias puras** caracterizadas para pureza química y/o impurezas trazas.
2. **Soluciones normalizadas** y mezclas de gas, a menudo preparadas gravimétricamente a partir de sustancias puras y usadas para propósitos de calibración.
3. **Materiales de referencia matrices**, caracterizados por la composición del constituyente químico especificado mayor, menor o traza. Dichos materiales se

pueden preparar de matrices que contienen los componentes de interés o preparando mezclas sintéticas.

4. **Materiales de referencia físico-químicos** caracterizados para propiedades tales como punto de fusión, viscosidad y densidad óptica.
5. **Objetos o artefactos de referencia** caracterizados para propiedades funcionales como sabor, olor, número de octano, punto de inflamación y dureza. Este tipo también incluye especímenes de microscopía caracterizados para propiedades que van desde tipo de fibra a especímenes microbiológicos.

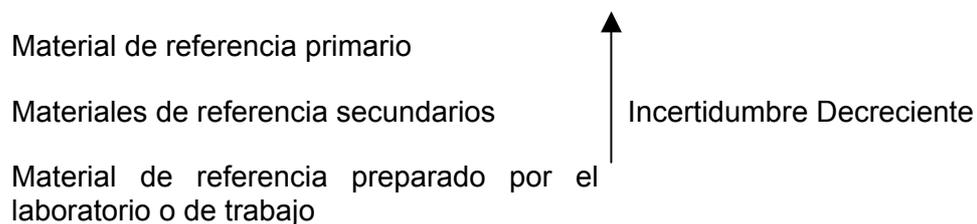
CLASIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA

Dos clases de materiales son reconocidas por ISO, denominados “materiales de referencia certificados” (MRCs) y “materiales de referencia” (MRs). Los MRCs deben por definición ser trazables a una realización exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad. Cada valor de la propiedad debe estar acompañado por una incertidumbre a un nivel de confianza definido. Los MRs son materiales cuyos valores de la propiedad son suficientemente homogéneos y bien establecidos para ser usados para la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

Para la mayoría de los materiales de referencia químicos producidos antes de los últimos años de la década de los 1990s, es poco probable que los valores de incertidumbre de la medición dados por los productores hayan sido estimados por el procedimiento ISO ahora recomendado (6,7). Puede esperarse que la incertidumbre real sea más grande que la declarada por un factor de 2-3, cuando sólo se usan dentro de las mediciones de precisión del laboratorio y por un factor más pequeño cuando la certificación incluyó un rango de métodos validados y varios laboratorios.

Algunos materiales vendidos como MRCs no tienen evidencia de trazabilidad declarada y, en tales casos, el usuario debería hacer un juicio sobre la posible trazabilidad del valor asignado al MRC.

Se pueden encontrar las clases siguientes de materiales de referencia:



Otra terminología, tal como los “Materiales de Referencia Standard” del NIST (MRSs), también se usa y se ha propuesto una clasificación (clase O - V) basada en el grado de trazabilidad al SI (8). Pan (9) también ha publicado un documento útil en este tema.

TRAZABILIDAD DE MATERIALES DE REFERENCIA

Una rápida revisión del concepto y práctica de trazabilidad en la medición química se encuentra en la guía de calidad Eurachem/CITAC (5). Un tratamiento profundo del tema se encuentra en la guía Eurachem/CITAC sobre la trazabilidad de los resultados de medición (5A). Los materiales de referencia son herramientas importantes para la transferencia de la exactitud de la medición entre los laboratorios y sus valores de propiedad deberían, cuando sea factible, ser trazables al SI. La trazabilidad es, sin embargo, un concepto relativamente nuevo en el campo de la medición química y como consecuencia muy pocos materiales de referencia químicos son explícitamente trazables al SI. Una jerarquía de métodos, sin embargo, se usa para asignar valores de propiedad a materiales y aun cuando no se haya declarado, su trazabilidad puede ser descrita en la forma siguiente:

Método de medición	Trazabilidad
Método primario	SI
Método de sesgo conocido	SI / Patrón Internacional
Método (s) independiente (s)	Resultados de métodos especificados
Comparación Interlaboratorio	Resultados de métodos especificados

A veces se emplea una combinación de procedimientos para asignar el valor, tal como un valor de consenso derivado de una comparación interlaboratorio donde se usaron métodos primarios. En ausencia de trazabilidad formalmente declarada será necesario para el usuario hacer juicios acerca de la trazabilidad implícita, basada en los datos disponibles en informes y literatura técnica. Es importante asegurar que las interferencias químicas y efectos de la matriz se traten adecuadamente para llegar al valor certificado y su incertidumbre. Niveles desconocidos de sesgo no son raros y contribuyen a la falta de acuerdo de mediciones.

La incertidumbre de la medición del valor de propiedad de un material de referencia empleado en un proceso de medición contribuirá a la incertidumbre de la medición final pero debería contribuir menos de un tercio a la incertidumbre total de la medición. Cualquier subestimación de la incertidumbre del valor de propiedad del MR se llevará, por supuesto, hasta las mediciones donde el MR se use.

DISPONIBILIDAD Y SELECCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA

Generalmente la demanda para los materiales de la referencia excede el suministro en términos del rango de materiales y disponibilidad. Es raro tener opciones de MRs alternativos y el usuario deber escoger el material disponible más apropiado. Es importante por lo tanto, que los usuarios y organismos de acreditación entiendan las limitaciones de los materiales de referencia empleados.

Hay, sin embargo, varios cientos de organizaciones que producen decenas de miles de materiales de referencia en el mundo. Los productores incluyen instituciones internacionalmente renombradas como NIST; programas de colaboración patrocinados por el gobierno como el programa EU BCR, asociaciones sectoriales o de comercio semi-comerciales como la American Oil Chemists Society (Sociedad Americana de Químicos de Aceite) y un número creciente de organizaciones comerciales. La

distinción entre las instituciones de gobierno y los negocios comerciales está desapareciendo con la privatización de varios laboratorios nacionales.

No todos los materiales que se usan como materiales de la referencia se describen como tales. Productos químicos disponibles comercialmente de pureza variable, materiales matrices comerciales y productos de programas de la investigación se usan a menudo como patrones o materiales de referencia. En ausencia de datos proporcionados por el proveedor que soporten el valor de propiedad asignado, es responsabilidad del usuario evaluar la información disponible y emprender una caracterización adicional según sea apropiado. Orientaciones para la preparación de materiales de referencia se encuentran en las Guías ISO 31, 34 y 35 y también hay guías disponibles para la preparación de materiales de referencia de trabajo (12,13).

Varias fuentes tienen información sobre materiales de referencia. Por ejemplo, la base de datos COMAR contiene información sobre más de 10,000 MRs/MRCs. Información adicional puede obtenerse de la Secretaría Central de COMAR (comar@BAM.de).

Una base de datos que cubre materiales de referencia actualmente en desarrollo ha sido preparada por CITAC e ISO REMCO (14).

El BIPM ha desarrollado dos bases de datos, una categorizada en el Apéndice C del MRA de CIPM y la segunda bajo el mandato del Comité Conjunto de Trazabilidad en la Medicina de Laboratorio (JCTLM). Ambas bases de datos (www.bipm.org) proveen información útil sobre la trazabilidad de los valores de propiedad asignados.

La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) ha desarrollado un banco de datos por internet para ciertos MRs (<http://www.iaea.org/programmes/nahunet/e4/nmrm/index.htm>).

El Instituto Virtual de Materiales de Referencia (VIRM) es un proyecto financiado por la Unión Europea que se espera llegue a ser autofinanciado. Esta basado en la web y ofrece información sobre muchos aspectos de materiales de referencia (www.virm.org).

Un número de proveedores ofrecen un variedad completa de materiales incluso materiales producidos por otras organizaciones y apuntan a proporcionar a los usuarios el servicio concentrando las compras en un solo lugar.

USOS DE MATERIALES DE REFERENCIA

Existen muchos tipos de materiales de referencia y algunos de los más comunes se encuentran en una lista en la sección "Tipos de Materiales de Referencia". Algunos ejemplos de sus usos se describen en esta sección pero para una descripción más detallada de sus variados usos, el lector debería consultar las Guías ISO 32 y 33.

Validación del Método e Incertidumbre de la Medición

La estimación del sesgo (la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero) es uno de los elementos más difíciles de la validación del método, pero MRs apropiados pueden proporcionar valiosa información, dentro de los límites de la incertidumbre de los valores certificados de los MRs y la incertidumbre del método que está siendo validado. Aunque valores certificados trazables son altamente deseables, la

estimación de diferencias de sesgo entre dos o más métodos puede ser establecida con el uso de MRs menos rigurosamente certificados. Claramente los MRs deben estar dentro del alcance del método en términos del tipo de matriz, concentración del analito, etc. e idealmente deberían ensayarse varios MRs que cubran el rango completo del método. Cuando se están evaluando modificaciones menores a un método bien establecido entonces pueden emplearse estudios de sesgo menos rigurosos.

Mediciones replicadas del MR que cubran el rango completo de variables permitidas por el método que se está validando pueden usarse para estimar la incertidumbre asociada con cualquier sesgo, el cual debería normalmente ser corregido (15). La incertidumbre asociada a un MR debería ser no mayor de un tercio de lo que corresponde a la muestra de medición.

Verificación del Uso Correcto de un Método

La aplicación exitosa de un método válido depende de su uso correcto, tanto con respecto a la habilidad del operador como si el equipo, reactivos y patrones son apropiados. Los MRs pueden usarse para capacitación, para verificar métodos usados con poca frecuencia y para resolver problemas que aparecen cuando se obtienen resultados inesperados.

Calibración

Normalmente un MR de sustancia pura se usa para la calibración de la fase de la medición de un método. Otros componentes del método de ensayo, tales como la digestión de la muestra, la separación y derivación, por supuesto, no están cubiertas y la pérdida del analito, contaminación, interferencias y sus incertidumbres asociadas se deben tratar como parte de la validación del método. La incertidumbre asociada con la pureza de MR contribuirá a la incertidumbre total de la medición. Por ejemplo, un MR certificado como 99.9% puro, con una incertidumbre expandida U (k=2) de 0,1% contribuirá con un componente de 0,1 % al presupuesto total de incertidumbre de medición. En el caso de análisis de trazas, este nivel de incertidumbre será raramente importante pero para trabajos de ensayo puede esperarse que sea significativo.

Algunos otros métodos, como análisis de XRF, usan MRs matrices para la calibración del proceso analítico completo. Además en una comparación cercana de matriz, la forma del analito debe ser la misma en las muestras y MRs, y las concentraciones analíticas de los MRs deben comprender las de las muestras (12).

La Guía ISO 32 y la referencia 7 proporcionan información útil adicional.

Control de Calidad y Aseguramiento de Calidad (QC y QA)

Los MRs deberían ser caracterizados con respecto a la homogeneidad, estabilidad, y el valor de la propiedad certificado. Para QC interno, sin embargo, el último requisito puede flexibilizarse, pero la homogeneidad y estabilidad adecuadas son esenciales. Requisitos similares se aplican a las muestras usadas para establecer cuanto coinciden o no las mediciones realizadas en laboratorios diferentes. En el caso de ensayos de aptitud, la homogeneidad es esencial y la estabilidad de la muestra dentro de la escala del tiempo del ejercicio debe evaluarse y controlarse. Aunque es deseable, el costo de asignar los valores de propiedad a muestras de ensayos de aptitud a menudo es prohibitivo y se usan en cambio y con frecuencia valores promedio de consenso. Como consecuencia, a menudo permanece alguna duda

acerca de la confiabilidad de los valores asignados usados en los programas de ensayo de aptitud. Esto se debe a que, a pesar que el promedio de consenso de un conjunto de datos tiene valor, “la mayoría” no necesariamente es correcto y en consecuencia los valores tienen algún elemento no declarado de incertidumbre. La interpretación de los datos de ensayos de aptitud necesita por lo tanto efectuarse con cautela.

EVALUACIÓN DE LA IDONEIDAD DE MATERIALES DE REFERENCIA

Como previamente se indicó, el parámetro clave asociado con el valor asignado es la incertidumbre y la confiabilidad de la estimación de incertidumbre. Las tablas de incertidumbre deberían derivarse usando el enfoque ISO (6,7). Los valores asignados deberían establecerse junto con la incertidumbre expandida, U , usando un factor de cobertura $k=2$ que da un nivel de confianza de aproximadamente 95%. Sin embargo, los datos de incertidumbre completos a menudo no están disponibles y es necesario considerar otro criterio tal como una lista de verificación de calidad para asegurarse que el MR es adecuado para la tarea. Los usuarios deben por lo tanto ser cautelosos y buscar evidencia clara de la calidad y trazabilidad de los valores de propiedad de los materiales de proveedores, como se detalla más abajo.

En casos que todos los datos relativos al valor asignado y su incertidumbre asociada estén disponibles al usuario, el no experto puede no estar en posición de evaluarlo. Los usuarios deben por lo tanto ser cautelosos y buscar evidencia clara de los proveedores sobre la trazabilidad de los valores de propiedad asignados a los materiales y de la competencia de los laboratorios involucrados en el proceso de asignación de valor. Idealmente, el MR debería ser producido de acuerdo a un sistema de calidad reconocido, referencia xyz, y que ha sido auditado y ha sido reconocido por una tercera parte. Sistemas, por ejemplo basados en la Guía ISO 34, que tienen referencias normativas a ISO/IEC 17025 (importante para el segmento de asignación de valor de propiedad) están actualmente en operación en muchas partes del mundo, pero un impacto significativo en el mercado de estos sistemas puede tardar muchos años.

Un protocolo para evaluar la adecuación de los MRs se detalla en la Figura 2 (página xx) y se discute más adelante. El usuario debe evaluar la adecuación y aptitud al uso de cualquier MR basado en los requisitos del cliente y analíticos. Los factores que deben ser considerados incluyen lo siguiente:

1. La idoneidad de un material de referencia depende de los detalles de la especificación analítica. Los efectos de la matriz y otros factores, tales como el rango de concentración, pueden ser más importantes que la incertidumbre del valor asignado según se detalla en (11). Los factores que se deben considerar incluyen:
 - Mensurando incluyendo el analito
 - Rango de medición (concentración)
 - Coincidencia de la matriz e interferencias potenciales
 - Tamaño de la muestra
 - Homogeneidad y estabilidad
 - Incertidumbre de medición
 - Procedimientos de asignación de valor (medición y estadístico)

2. La validez de los datos relativos al valor asignado y su incertidumbre, incluyendo la conformidad de los procedimientos claves con la Guía ISO 35 y otros requisitos de ISO (6,7).
3. El historial del productor y del material. Por ejemplo, consideración de si un MR en uso se ha sometido a una comparación interlaboratorio, con verificación cruzada mediante el uso de métodos diferentes, o si hay experiencia de uso en varios laboratorios por un periodo de años.
4. Disponibilidad de un certificado e informe que cumpla con la Guía ISO 31.
5. Conformidad demostrada de la producción de los materiales de referencia con normas de calidad tales como la Guía ISO 34 o requisitos de ILAC (10), o cumplimiento de la capacidad de medición de valores de propiedad con los requisitos de ISO/IEC 17025 (16).

Todos o algunos de los requisitos pueden especificarse en la especificación del cliente y analítica, pero a menudo será necesario para el analista usar el juicio profesional. Finalmente, la calidad no es necesariamente equivalente a una incertidumbre pequeña y se requiere usar el criterio de aptitud al uso.

Certificados e Informes de Apoyo

Idealmente, un certificado que cumpla con la Guía ISO 31 y un informe que cubre los procedimientos de caracterización, certificación y análisis estadístico, que cumpla con la Guía ISO 35 estarán disponibles. Sin embargo, muchos MRs, en particular materiales más antiguos y materiales que no se produjeron específicamente como MRs, pueden no cumplir totalmente con las Guías ISO 31 y 35. Alternativamente, información equivalente en cualquier forma que esté disponible, que proporcione evidencia creíble de cumplimiento puede ser considerada aceptable. Los ejemplos incluyen lo siguiente: informes técnicos, especificaciones comerciales, documentos en publicaciones periódicas o informes de reuniones científicas y correspondencia con proveedores.

Evaluación de la Idoneidad de los Materiales de Referencia

Los laboratorios deben poder explicar y justificar la base de selección de todos los MRs y por supuesto cualquier decisión para no usar un MR. En ausencia de información específica no es posible evaluar la calidad de un MR. El rigor con el que una evaluación necesita ser efectuada depende de la criticidad de la medición, el nivel del requisito técnico y la influencia esperada del MR particular en la validez de la medición.

Sólo cuando pueda esperarse que la elección del MR afecte significativamente los resultados de la medición se requiere una evaluación formal de idoneidad.

PREPARACIÓN INTERNA DE MATERIALES DE REFERENCIA

MRs de alta calidad son exigentes y costosos de producir y si los materiales están disponibles de otras fuentes, no hay normalmente un beneficio de costo para los laboratorios hacer los suyos propios. Sin embargo si esto fuera necesario, hay guías

disponibles (12,13) para ayudar al laboratorio no especializado a preparar sus propios MRs. Algunos de los tópicos claves que necesitan ser considerados son: selección de materiales (adecuación, material natural versus preparado, preparación del material, etc.), ensayos de homogeneidad, preparación y envasado (homogeneidad, contaminación, estabilidad, etc.), ensayo de estabilidad, ejercicios de asignación de valor, estimación de incertidumbre, documentación y QA, mecanismo para la aprobación del valor asignado, almacenamiento y distribución.

DEFINICIONES

Calibración(1): conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores de magnitudes indicados por un instrumento de medición o un sistema de medición o valores representados por una medida materializada o un material de referencia, y los valores correspondientes realizados mediante patrones.

Material de Referencia Certificado_(1): material de referencia acompañado por un certificado que posee los valores de una o más propiedades certificadas por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de dichas propiedades, y para el cual cada valor certificado está acompañando de su incertidumbre, con un nivel de confianza establecido.

Método primario (2): Un método primario es un método con las más altas calidades metrológicas, cuya operación puede ser completamente descripta y comprendida y para el cual se puede establecer completamente la incertidumbre en términos de unidades SI. Un método primario directo mide el valor de una cantidad desconocida sin una referencia a un patrón de la misma cantidad. Un método primario relativo mide la relación entre una cantidad desconocida en relación a un patrón de la misma magnitud; su operación debe estar completamente descripta por una ecuación de medición. Los métodos identificados como potencialmente métodos primarios son: espectrometría de masa por dilución isotópica; gravimetría, cubriendo mezclas gravimétricas y “análisis gravimétrico”; titulación; colorimetría; determinación de la depresión del punto de congelamiento; colorimetría diferencia de barrido y espectroscopia por resonancia magnética nuclear. Otros métodos tales como la cromatografía con extensas aplicaciones en análisis químico orgánico también han sido propuestos.

Material de referencia(MR) (1):: Material o sustancia que posee los valores de una o más propiedades suficientemente homogéneos y bien conocidos, para permitir su empleo en la calibración de instrumentos, la evaluación de un método de medición o la atribución de valores a otros materiales.

Trazabilidad (1): Propiedad de un resultado de una medición o del valor de un patrón tal que pueda relacionarse con determinadas referencias, generalmente patrones nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones, cada una de ellas con sus incertidumbres establecidas.

Incertidumbre de medición (1): Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

Validación (3): Confirmación mediante examen y entrega de evidencia objetiva que se cumplen los requisitos particulares para un uso especificado. La validación del método no se ha definido formalmente pero hay disponible una Guía sobre el tema.(4)

PUBLICACIONES CLAVES SOBRE MATERIALES DE REFERENCIA

Las guías siguientes han sido preparadas por ISO REMCO, el comité internacional líder sobre temas de materiales de referencia:

- Guía ISO 30:1992 Términos y definiciones usadas en relación con los materiales de referencia
- Guía ISO 31:2000 Contenido de los certificados de materiales de referencia
- Guía ISO 32:1997 Calibración de análisis químico y uso de materiales de referencia certificados
- Guía ISO 33:2000 Usos de materiales de referencia certificados
- Guía ISO 34:2000 Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia, enmendado por la Corrección Técnica 1 de 11/15/04
- Guía ISO 35:1989 (en revisión) Certificación de materiales de referencia - Principios generales y estadísticos
- Documento ISO/REMCO N 330 Lista de productores de materiales de referencia certificados, Información del Grupo de Trabajo 3 "Promoción"

Otras guías incluyen:

- Documento de la Comisión Europea, BCR/48/93 (Dic 1994): Directrices para la producción y certificación de materiales de referencia BCR
- Publicación NIST 260-100 (1993): Materiales de Referencia Standard- Manual para los Usuarios de MRS
- "Libro Naranja" IUPAC: Materiales de Referencia recomendados para la Realización de las Propiedades físico-químicas, Editado por K N Marsh, Publicaciones Científicas Blackwell, 1987
- Organización Mundial de la Salud (OMS) Directrices para la Preparación y Caracterización y Establecimiento de Patrones Internacionales y otros y Reactivos de Referencia para Sustancias Biológicas, Serie de Informes Técnicos N° 800 (1990)

REFERENCIAS

1. Vocabulario internacional de términos básicos y generales en metrología (VIM), segunda edición, 1993, ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/OIML, Publicado por ISO
2. ISO 9000, Sistemas de gestión de calidad - Fundamentos y vocabulario (ISO 9000:2000);

3. Minutas de 4ª Reunión CCQM, Feb 1998, París
4. Guía Eurachem: La aptitud al uso de Métodos Analíticos - Una Guía de Laboratorio para la validación del Método y Temas Relacionados, 1998, Publicado por LGC Reino Unido (ver www.eurachem.org)
5. Guía CITAC Eurachem, Guía para la Calidad en Química Analítica, Una Ayuda para la Acreditación, 2001,
- 5A. Eurachem/CITAC "Trazabilidad en las mediciones químicas" 2003 – (ver www.eurachem.com)
6. Guía para la expresión de incertidumbre en medición, primera edición, 1995, ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/OIML. (Publicado por ISO)
7. Guía Eurachem/CITAC, Cuantificación de la Incertidumbre en la Medición Analítica, 2ª edición 2000, Publicada por LGC, Reino Unido (ver www.eurachem.org)
8. P De Bievre et al, Accred Qual Assur, 1996, 1, 3-13
9. X R Pan, Metrología, 1997, 34, 35-39
10. Directrices de ILAC para la Competencia de los Productores de Materiales de Referencia, ILAC G12:2000 (ver www.ilac.org)
11. A Marschal, Trazabilidad y Calibración en Química Analítica - Principios y Aplicaciones a la Vida Real en relación con ISO 9000, EN 45000 y Guía ISO 25, Simposio Eurolab, Florencia, abril 1994,
12. B Brookman y R Walker, Directrices para la Producción Interna de Materiales de Referencia, marzo 1997, LGC Report, Reino Unido
13. J M Christensen, Directrices para la Preparación y Certificación de Materiales de Referencia para el Análisis Químico en Salud Ocupacional, NORDREF, 1998 (ISBN: 87-7904-010-1)
14. S D Rasberry y C L Monti, Producción Mundial de MRCs, Informe de situación 1996, Informe NIST Feb 1996
15. S L R Ellison y A Williams, Incertidumbre de la Medición: La clave para el uso de Factores de Recuperación, pp 30-37, Uso de Factores de Recuperación en Análisis de Trazas, Ed M Parkany, RSC, 1996
16. ISO/IEC 17025 Requisitos Generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC 17025:1999)

Figura 1: Superposición entre funciones asociadas con la trazabilidad de la medición y la calidad analítica

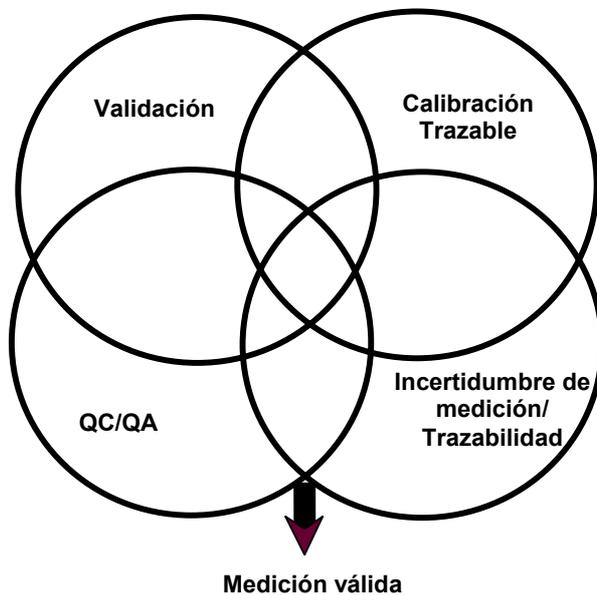
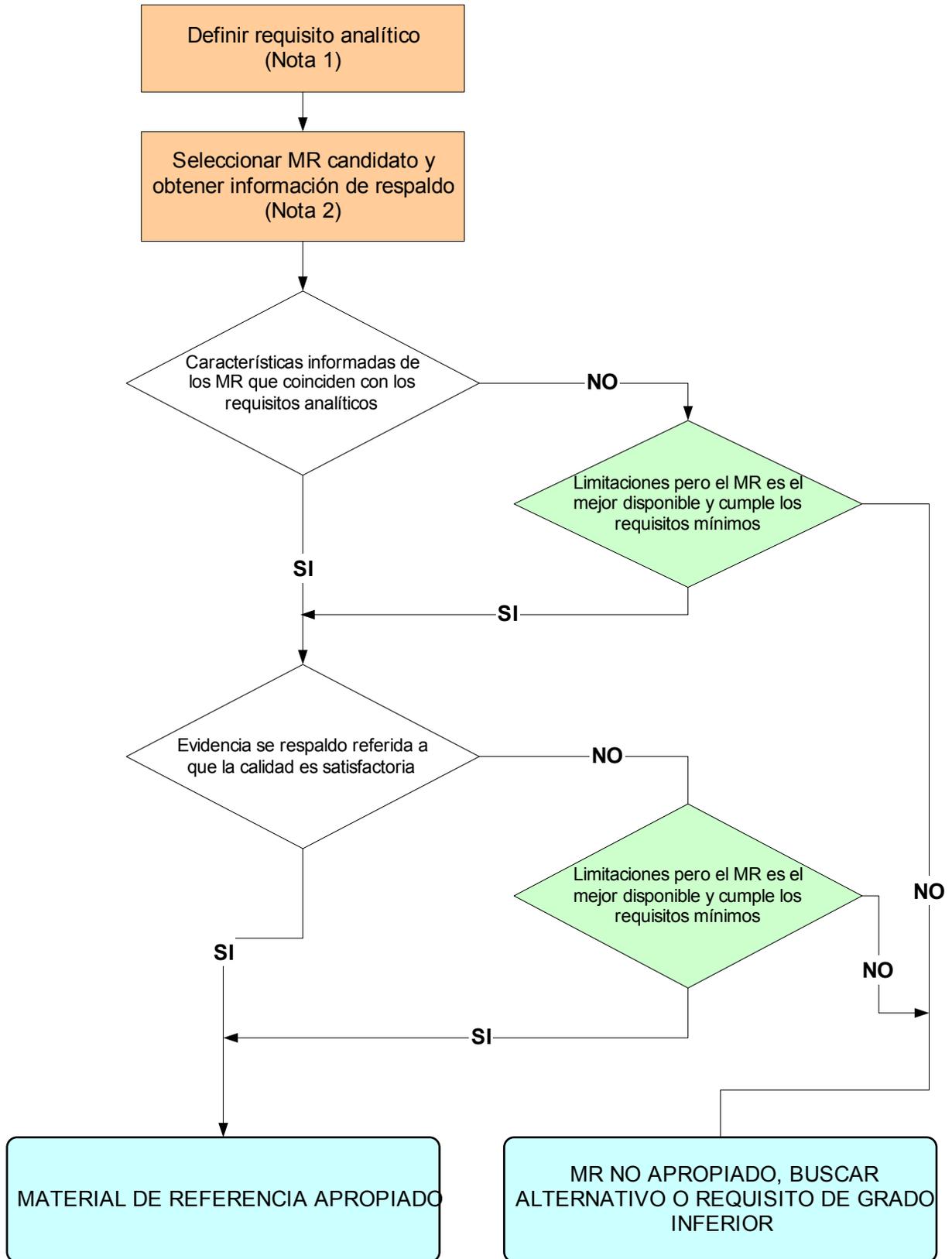


Figura 2: Evaluación de la idoneidad de un material de referencia



Notas a la figura 2

Nota 1.- La especificación de los requisitos analíticos deberían incluir detalles relativos al mensurando, concentración, trazabilidad, incertidumbre de la medición, etc.

Nota 2.- Las características claves deberían estar disponibles en el certificado del material de referencia. Información adicional, por ejemplo, detalles del método usado para la asignación del valor y el presupuesto completo de incertidumbre de la medición deberían también estar disponibles en el certificado o en un informe de respaldo.