

UNA PROPUESTA DE SOLUCION A LA PROBLEMÁTICA DE LA TRAZABILIDAD EN LAS MEDICIONES AMBIENTALES BAJO LA OPTICA DE LA NMX EC 17025 IMNC 2000

Q. Juan Ignacio Ustaran Cervantes
Director General

Laboratorios ABC Química Investigación y Análisis S.A. de C.V.
Jacarandas No. 19, Col. San Clemente, México, D.F. 01740
Tel. 5337 1160, Fax 5635 8487, email justaran@labsabc.com.mx

Resumen: En este trabajo se presentan varias soluciones prácticas a la problemática de la ausencia de laboratorios de calibración acreditados, materiales de referencia certificados y procedimientos de estimación de la incertidumbre de las mediciones para cumplir con la trazabilidad de las mediciones ambientales bajo los requerimientos de la Entidad Mexicana de Acreditación A.C. (*ema*) y de la NMX EC 17025 IMNC 2000.

INTRODUCCIÓN

Este documento tiene el objetivo de presentar algunas propuestas viables para solucionar la problemática de la trazabilidad en mediciones ambientales, que además de cumplir con las Políticas que sobre el tema publicó la *ema* en diciembre pasado, son aplicables por la mayoría de los laboratorios ambientales que cuentan con un programa de control de calidad estadístico en nuestro país.

Para cumplir con el concepto de trazabilidad las mediciones de un laboratorio acreditado deben estar soportadas por:

- Calibraciones de sus equipos y patrones realizadas por laboratorios de calibración competentes (el laboratorio de pruebas no puede calibrar sus equipos)
- La utilización de Materiales de Referencia Certificados (MRCs) trazables a un patrón nacional o aprobados por la Secretaría de Economía a un patrón extranjero.
- La estimación de la incertidumbre expandida.

Todo lo anterior debe estar documentado y ser técnicamente válido.

PROBLEMÁTICA

La *ema* dentro de su ámbito de competencia está obligada tanto por la NMX EC 17025 IMNC 2000 como por la Ley Federal de Metrología y Normalización (LFMN) a exigir la trazabilidad de las mediciones que realicen los laboratorios que se quieran acreditar o que ya estén acreditados, y a clarificar dentro de este marco legal el concepto y su aplicación a través de su Política de Trazabilidad.

Para la implantación de la NMX EC 17025 en este aspecto, existen tres principales problemas:

1. Falta de Laboratorios de Calibración acreditados para la calibración de instrumentos especializados que utilizan los laboratorios ambientales (Cromatógrafos de gases y líquidos, Espectrómetros de masas, y de Absorción Atómica, etc.).
2. Falta de Materiales de Referencia Certificados: En el caso de pruebas ambientales, baste con decir que existen en el país 297 parámetros sancionados en las diferentes Normas Oficiales Mexicanas (NOMs) de límites máximos permisibles, para la medición de éstos parámetros, existen 146 Normas Mexicanas (NMXs) y NOMs de métodos de prueba y el CENAM solo ha desarrollado 35 MRCs.
3. Falta de conocimientos y experiencia de los técnicos responsables de los laboratorios de pruebas
4. Falta de claridad y unificación en los criterios de las normas nacionales e internacionales sobre el tema de la trazabilidad y la estimación de la incertidumbre en las mediciones químicas, bioquímicas y biológicas: En la LFMN las alusiones a la trazabilidad se refieren principalmente a patrones de magnitudes físicas, es muy difícil entender que se refieren también a materiales de referencia certificados, en la NMX CH 140 es el mismo problema respecto a la calibración y a la estimación de la incertidumbre en mediciones químicas, bioquímicas y biológicas, no existe un consenso internacional, y no es probable que se de en el corto plazo.

PROPUESTAS

Propuestas sobre la trazabilidad a patrones nacionales

La IUPAC menciona que la certificación de un material de referencia se puede realizar por medio de su análisis cuantitativo por 2 o 3 métodos independientes (con un principio analítico distinto) que tengan su incertidumbre conocida y que sea lo mas pequeña posible.[1]

Es importante diferenciar entre un Material de Referencia Primario¹ y un Material de Referencia de Matriz Certificado (el cual tiene que estar en la misma matriz que se va a analizar, metales en HNO₃ al 2%, PCBs en Aceite de Transformador, Colesterol en suero humano, etc.).

La certificación de materiales de referencia de matriz compleja² que no sean en líquidos puros (acuosos o disolventes orgánicos), normalmente es compleja y se realiza a través de estudios interlaboratorios coordinados por un laboratorio primario o por éste mismo a través de estudios de repetibilidad y reproducibilidad.

Para el caso de los materiales de referencia de matriz compleja, una alternativa viable sería que, apegándose a la Ley Federal de Metrología y Normalización, el CENAM realice acuerdos con el National Institute of Science and Technology de los USA (NIST), el Community Bureau of Reference de la CE, el Laboratory of the Government Chemist de Inglaterra y el Laboratoire National d'Essais de Francia entre los cuales tienen mas de 5000 materiales de referencia de matriz certificados, para poder utilizarlos en México con trazabilidad autorizada.

En un laboratorio de pruebas competente (acreditado en ISO/IEC 17025) la trazabilidad de un Material de Referencia no certificado (MRs) en líquidos puros llamados también Materiales de

Referencia de Matriz Simple³ (acuoso o en un disolvente orgánico), que no existe en forma comercial trazable a patrones nacionales, se puede lograr de varias formas:

- A través de la utilización de materiales de referencia primarios y de procedimientos estandarizados de dilución en materiales volumétricos calibrados (Fig 1)
- Por la utilización de sustancias de alta pureza (la cual se determina por medio de métodos primarios o al menos 2 técnicas analíticas independientes) y con procedimientos estandarizados de dilución en materiales volumétricos calibrados (Fig 2).

En los dos casos, se debe determinar la incertidumbre y estabilidad de las disoluciones preparadas antes de su uso.

Cuando se prefiera utilizar esta última opción, se debe elaborar una carta de trazabilidad de la medición que el laboratorio de pruebas realice y se debe respaldar con toda la información de la bitácora de preparación de materiales de referencia.

Existen pruebas en el área química y biológica, ya sean cualitativas (por ejemplo, identificaciones bacteriológicas de especies microbianas, pruebas de embarazo, presencia de toxinas en alimentos, etc.) o que utilizan unidades fuera del SI (por ejemplo, olor, sabor, color, etc.) que no pueden ser trazables (no se les pueden aplicar los dos métodos anteriormente mencionados), por lo que es responsabilidad del laboratorio el establecer claramente a la *ema* o a la dependencia respectiva, en su solicitud de acreditación/ aprobación, que no se puede exigir la trazabilidad de la medición, lo cual no significa que no se tenga un procedimiento de evaluación de desempeño del método que asegure su correcto funcionamiento.

Todas las demás pruebas cuantitativas, deben ser trazables y aunque en muchos casos no es obvio el camino de la trazabilidad, es obligación del laboratorio buscarlo y seguirlo.

¹ Material de Referencia Primario.- Sustancia química de alta pureza >99.98% y cuya pureza se determina a través de un método primario (p. ej. Plata 99.999%, Na₂CO₃ 99.98%, NaCl 99.98%, Benceno 99.99%).

² MR de matriz compleja: Es el que se prepara a partir de muestras reales (normalmente adicionadas de sustancias puras o también en su estado natural) a las cuales se les determinan sus valores reales por medio de estudios interlaboratorios.

³ MR de matriz simple: Es el que se prepara por la disolución acuosa o en un disolvente orgánico de uno o varios patrones primarios o sustancias puras.

Propuesta sobre la calibración de los equipos de medición

La Política de **ema** [2] dice que cuando existen laboratorios de calibración acreditados para calibrar los instrumentos de medición críticos, entonces deben ser calibrados por ellos. En caso de que no existan laboratorios de calibración acreditados para calibrar los instrumentos de medición críticos, dice que los agentes de evaluación de la conformidad (en este caso, los laboratorios de prueba) deben demostrar sus calibraciones por medio de procedimientos técnicos válidos.

Sin embargo, al no existir procedimientos de calibración ni laboratorios de calibración acreditados para gran cantidad de instrumentos, no solo en el país sino en también en el resto del mundo, por ser en realidad complejos sistemas instrumentales y no un instrumento especializado (un Cromatógrafo de Gases o un Espectrofotómetro de Absorción Atómica utilizan varias magnitudes como temperatura, presión, flujo, diferencia de potencial eléctrico, etc. y por lo mismo, se compone de varios equipos susceptibles de ser calibrados, por ejemplo, termómetros, termopares, flujómetros, manómetros digitales, voltímetros, etc.), se ha desarrollado por las entidades que publican los métodos y son a su vez las agencias regulatorias como la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA), el concepto de "calibración del método" en vez de calibración del instrumento, los resultados de esta actividad solo van a ser válidos mientras el funcionamiento del instrumento sea válido y es realizada por medio de materiales de referencia (el ejemplo más común es la curva de calibración donde se relaciona una señal del instrumento con una concentración del analito).

La mayoría de los métodos analíticos instrumentales modernos que se utilizan en mediciones ambientales y principalmente los elaborados por la EPA en su serie de métodos SW-846 [3], utilizan el concepto de Métodos Basados en Desempeño, lo cual significa que se dan en el método todos los parámetros de desempeño que se deben cumplir para que se pueda validar el adecuado montaje y desempeño continuo del método en cualquier laboratorio, dentro de estos datos se encuentran los relacionados a la Calibración Inicial y a la Calibración Continua, estos parámetros se refieren a Criterios de Aceptación y Rechazo relacionados con la verificación del instrumento de medición y de la curva de calibración del método.

Cuando se realiza la curva de calibración del método analítico, si se siguen estos criterios, se asegura que el método y por ende el desempeño del equipo de medición es estable y en las condiciones en las que se montó el método, los principales parámetros que se tienen que determinar son:

- Verificación inicial del equipo (principalmente sensibilidad, estabilidad y ruido) de acuerdo a las especificaciones del fabricante y con los materiales que el fabricante proporciona (idealmente se debe realizar al adquirir el equipo, con objeto de mantener estas condiciones de desempeño de operación durante la vida útil del mismo), esta verificación debe cumplir con lo establecido en el método analítico de referencia.
- Análisis de la curva de calibración del método con MRCs preferentemente, MRs si no es posible lo anterior y establecimiento de criterios de desempeño y de aceptación y rechazo, principalmente relacionado con la sensibilidad y sensibilidad (los cuales servirán en el futuro para evidenciar que el equipo y el método siguen calibrados).
- Verificación antes de cada análisis de la curva de calibración inicial (por medio del análisis de un MRC o MR que sea equivalente a un punto intermedio de la curva de calibración) de que la sensibilidad y sensibilidad estén dentro de los criterios fijados por el método de referencia.
- Verificación a lo largo del análisis continuo de un lote de muestras de que la curva de calibración sigue vigente (idem inciso anterior)

Ejemplos de lo anterior pueden ser los métodos EPA 8260B-1996, 8270D-1998, 6010B-1996, 8321A-1998, etc que se encuentran en la referencia [3].

Si el laboratorio desarrolla procedimientos documentados técnicamente válidos, con criterios claros de aceptación y rechazo, y registra en cada análisis de un lote de muestras que su método cumple con dichos criterios de calibración inicial y de calibración continua, es 100% seguro que el instrumento se encuentra calibrado y dentro de las especificaciones del fabricante.

Propuesta sobre la estimación de la incertidumbre en las mediciones realizados con métodos oficiales

La propuesta siguiente se basa en que los laboratorios de pruebas tienen establecido un Sistema de Control de Calidad Estadístico perfectamente implantado y estable (ya que se utilizarán los estadísticos generados en este sistema para el cálculo de las incertidumbres de las mediciones que efectúen), en caso de no tenerlo, obviamente no podrán evaluar las incertidumbres de sus mediciones reales, ya que para aplicar los modelos tradicionales expuestos en la bibliografía especializada necesitan generar datos estadísticos válidos.

Cuando no se tienen datos de validación adecuados o de un control de calidad estadístico significativo, se deben evaluar cada una de las fuentes de incertidumbre de la medición por separado.

Procedimiento para la estimación de la incertidumbre en Métodos Oficiales (los publicados en NOMs o NMXs) con MRCs o MRs

Cuando se tienen datos suficientes de muestras de control de calidad preparadas con MRCs o MRs adecuados a la matriz que se analiza y que abarcan el intervalo de trabajo del método, estos datos pueden ser la fuente principal para la estimación de la incertidumbre.

Eurachem-Citac menciona que la utilización de materiales de referencia certificados constituye efectivamente una calibración del procedimiento completo de medición contra una referencia trazable, debido a que este procedimiento provee información acerca de los efectos combinados de muchas de las fuentes de incertidumbre del proceso de medición, aporta muy buenos datos para la estimación de la incertidumbre total de la medición [1].

La Política de la **ema** menciona que la Incertidumbre Expandida se puede estimar a partir de los Coeficientes de Variación CV% (s/X), este estadístico se prefiere debido a que es un número relativo al intervalo de trabajo del método y no un valor absoluto que entonces, debiera ser diferente para cada medición (no es lo mismo el 3% de 10 que de 0.1, por lo que si se expresa la U en valores absolutos de la s esta será diferente en cada informe de resultados, lo cual puede originar serios errores). Estos CV% se deben calcular a partir de

las Muestras de Control de Calidad que se han preparado con MRs o MRCs, y analizados a través de todo el procedimiento analítico y repartidos dentro del intervalo de trabajo del método cuando el proceso analítico se encuentra bajo control estadístico y siempre y cuando, se tengan al menos 20 datos válidos (dentro de control estadístico) para calcular el Promedio (X) y la Desviación Estándar (s).

Por lo que los pasos a seguir para la estimación de la Incertidumbre Expandida (U) en métodos oficiales ambientales son los siguientes:

-Determinar que los datos a utilizar se encuentran dentro de control estadístico (sin tendencias, sin datos aberrantes). Esto se puede lograr aplicando la Prueba de Dixon a los datos de control de calidad o graficando en una Carta Control 3s para depurar todos los datos que estén fuera de control y calcular la X y la s solo con datos dentro de control estadístico.

-Determinar que los datos que pasan el criterio anterior (y que deben ser más de 20) pertenecen a una distribución normal (se sugiere utilizar una prueba no paramétrica como la prueba de bondad de ajuste de Kolmogorov-Smirnov para poblaciones pequeñas o la prueba Chi cuadrada cuando se tienen más de 50 datos)

-Calcular la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación de los datos.

-Estimar la incertidumbre expandida con la siguiente fórmula:

$$U = t_{95n-1} \cdot CV\%$$

donde:

- t_{95n-1} es el valor de t al 95.45 % con $n-1$ grados de libertad
- CV% es el Coeficiente de Variación en %

Se deben utilizar los valores de t correspondientes a los grados de libertad que se tengan realmente (nunca menos de 20).

Es importante recalcar que se deben utilizar MR adecuados a la matriz de medición (p.ej. si se va a medir Plomo en sangre no se pueden utilizar patrones de Plomo en agua reactivo, o si se mide Calcio en agua de mar no se pueden utilizar patrones de calcio en agua reactivo, etc.).

Cuando se utilizan métodos estandarizados y reconocidos internacionalmente y el método de medición ha sido estandarizado en la matriz a medir (p.ej. para suelos, agua de mar, agua subterránea, residuos sólidos, etc.), se podrían utilizar MR para la calibración (curvas de calibración) siempre y cuando se sigan las instrucciones del método estrictamente (en algunos métodos ambientales, clínicos y de ambiente laboral, se tienen instrucciones específicas para la preparación de patrones de trabajo en matrices como agua reactivo, aún cuando la matriz de medición pueda ser diferente).

La utilización de MRs preparados por el laboratorio a partir de sustancias puras (preferentemente materiales de referencia primarios) puede ser válida, siempre y cuando se tengan procedimientos documentados y trazables.

Procedimiento para la estimación de la incertidumbre en métodos empíricos que no cuentan con MRCs o MRs

Cuando se tienen métodos empíricos cuantitativos que no utilizan MR o MRC (microbiología, ecotoxicología, pruebas sensoriales con paneles de personas, etc.) la estimación de la incertidumbre de la medición puede ser realizada a través de la variación entre muestras duplicadas por medio de la Desviación Porcentual Relativa %RSD $((A-B/A+B)*200)$ con estos datos se puede estimar los estadísticos de la media y desviación estándar y calcular la Incertidumbre Expandida al igual que en los incisos anteriores, a partir de los Coeficientes de Variación CV% (s/X) de las Muestras Duplicadas. Lo anterior siempre que se tengan al menos 20 datos para calcular el Promedio (X) y la Desviación Estándar (s).

Para profundizar en el tema, se recomienda consultar la información en las referencias [4] a [15].

REFERENCIAS

[1] Eurachem/CITAC Working Group, "Quantifying uncertainty in analytical measurement", Eurachem/CITAC Guide, 2nd. Edition, 2000

[2] Entidad Mexicana de Acreditación A.C. Política de Trazabilidad de la Entidad Mexicana de Acreditación A.C. Diciembre 2001.

[3] USEPA, "Test Methods for Evaluating Solid Wastes" SW846 IV Ed. 1999.

[4] NMX CH 140-1996 IMNC, "Guía para la evaluación de la incertidumbre en los resultados de las mediciones"

[5] PROY NMX CH 140-2001 IMNC, "Guía para la evaluación de la incertidumbre en los resultados de las mediciones"

[6] ISO/REMCO, N361, Primary Methods of Measurement, Dr. Paul Bievre, Belgium, April, 1995.

[7] NMX-Z-055:1996 IMNC, Metrología-Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales.

[8] A2LA, Interim Policy on Measurement Uncertainty for Testing Laboratories, August 2000.

[9] Centro Nacional de Metrología CENAM, "Guía para estimar la incertidumbre de la medición", El Marqués, Qro, México, Mayo 2000.

[10] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty; Background, International and US perspectives on measurement uncertainty"

[11] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty; Essentials of Expressing uncertainty"

[12] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty; Evaluating uncertainty components: Type A"

[13] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty; Evaluating uncertainty components: Type B"

[14] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty: Combining uncertainty components"

[15] National Institute of Standards and Technology NIST, "The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty; Expanded uncertainty and coverage factor"

Fig. 1 Trazabilidad en técnicas Volumétricas por medio de un MR Primario

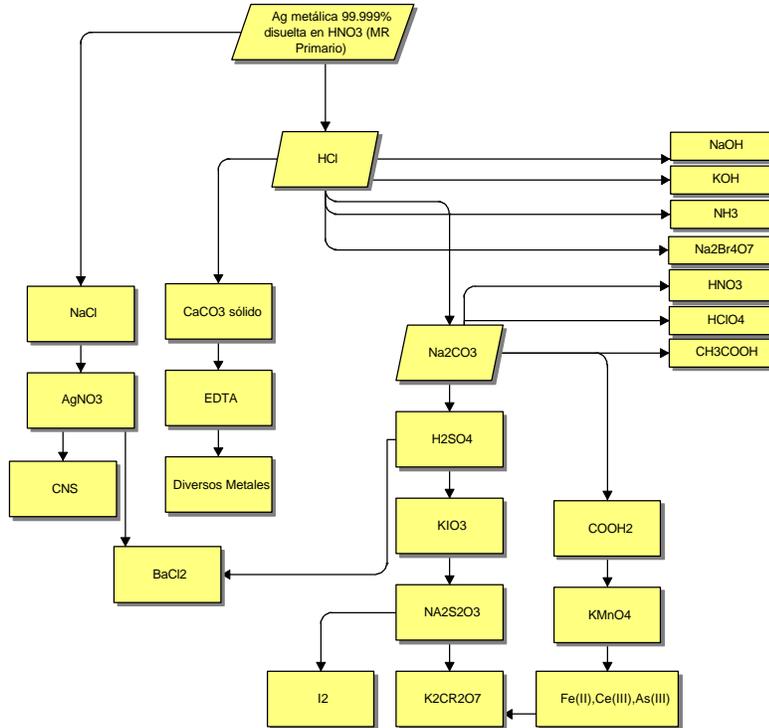


Fig. 2 Trazabilidad en técnicas instrumentales por medio de Reactivos de Alta Pureza

