

**LABORATORIO
TECNOLÓGICO
DEL URUGUAY**

Rol de los MRCs y EAs en Laboratorios Ambientales

Qco. Ramiro Pérez

Departamento de Metrología Química

30/04/2021

 @latu_uy  /latu

www.latu.org.uy

Mediciones



latu.org.uy

Medir es comparar

¿Por qué
medimos?

Medir es conocer

Si no se puede
Medir no se puede
mejorar

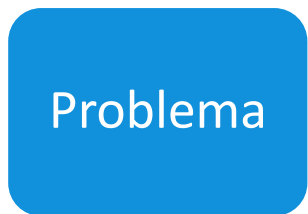
Es necesario ***Medir bien*** para
tomar ***decisiones correctas***



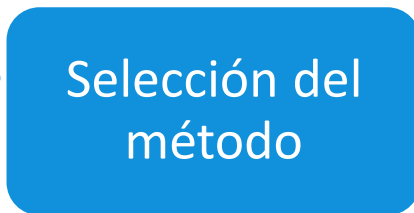
Proceso analítico



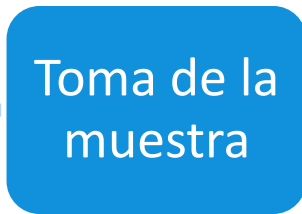
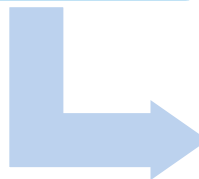
latu.org.uy



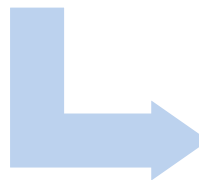
- Planteo del problema
- Definición de los parámetros a determinar



- Selectividad del método
- Método normalizado
- Desarrollado in-house
- Método validado



- Plan de muestreo
- Muestreo discreto
- Muestreo continuo



Proceso analítico



latu.org.uy

Preservación y almacenamiento

- Agregado de reactivos, agentes conservantes
- Condiciones de almacenamiento (temperatura, humedad, protección de la luz, etc)

Preparación

- Dilución
- Extracción
- Digestión
- Precipitación, etc

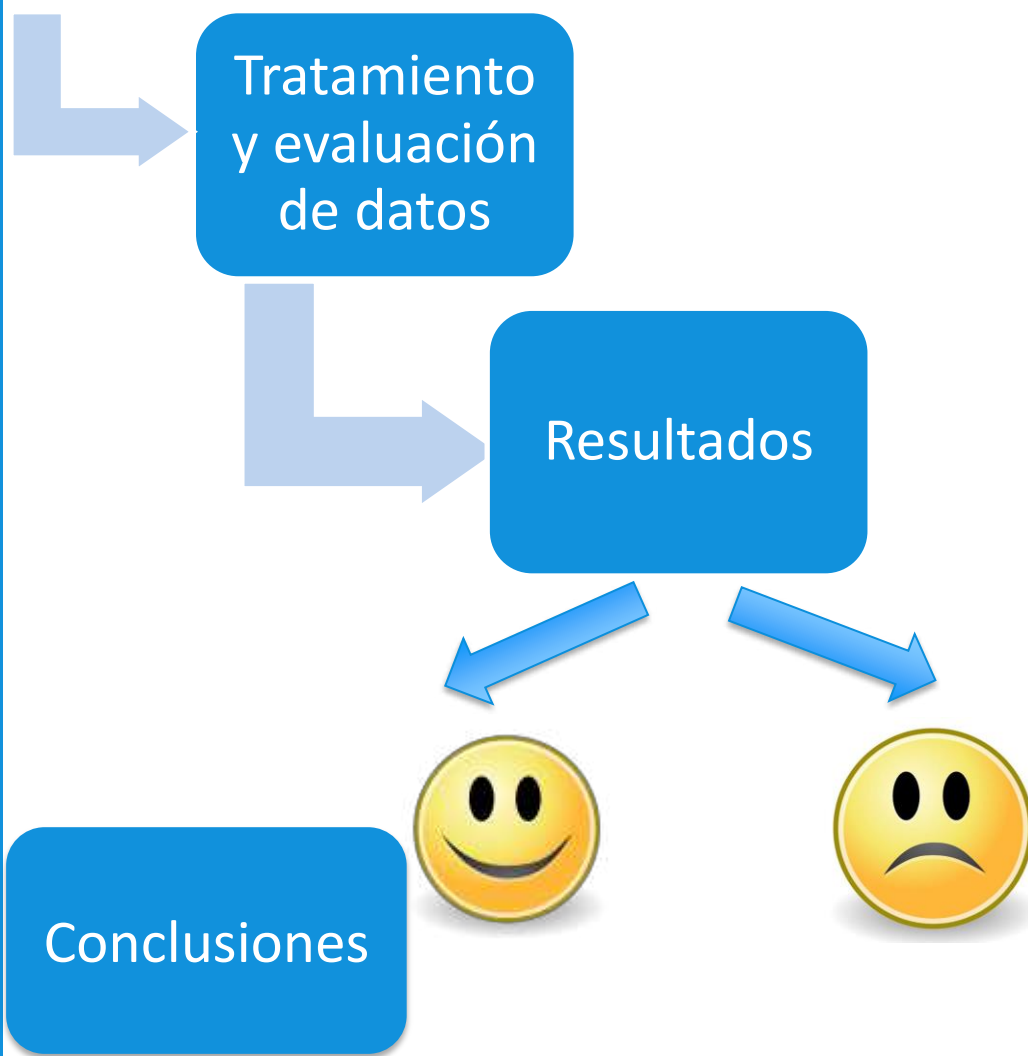
Medición

- Técnicas clásicas
- Técnicas instrumentales
- Otras

Proceso analítico



latu.org.uy



- Sesgo
- Dispersión
- Valores cerca del límite de decisión
- No adecuado al uso

REANÁLISIS

¿Cómo aseguro la confiabilidad de los resultados?



latu.org.uy

- **Trazabilidad metrológica de las mediciones.**
- **Métodos validados: Selectividad, veracidad, precisión, incertidumbre, LOD, LOQ, entre otros.**
- **Control de calidad de rutina: intervalos definidos, ¿quién lo ejecuta? ¿Cuál es el criterio de aceptación? En caso de no cumplimiento, ¿que medidas voy a tomar?**
- Personal Capacitado
- Equipamiento calibrado, mantenimiento preventivo
- Instalaciones / condiciones ambientales adecuadas
- Auditorías internas y externas
- **Participación en Ensayos de Aptitud**



latu.org.uy

¿Cómo puedo
determinar la
comparabilidad de

los resultados de
hoy con la de ayer?

los resultados
obtenidos con mi
equipo A y los del B?

Los resultados obtenidos
por María con los
obtenidos por Juan?

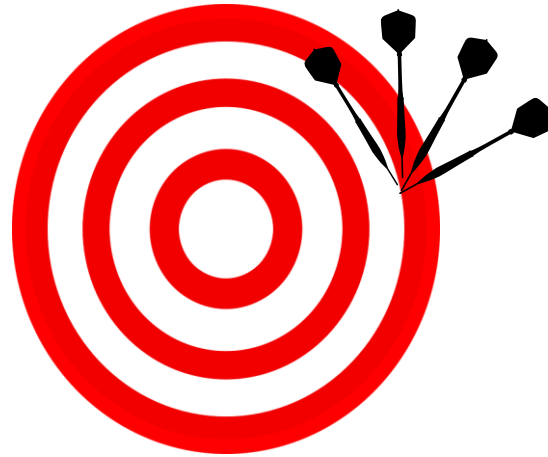
Los resultados de mi
laboratorio con los
de otro?



Utilización de materiales, referencias, patrones químicos con
trazabilidad metrológica



latu.org.uy



Si no hay trazabilidad metrológica, por más que incrementemos el número de repeticiones estaremos lejos del “valor real”

¿Cuáles son y que características tendrán estos materiales que utilizaremos para asegurar la comparabilidad y la confiabilidad de nuestras mediciones?



latu.org.uy



Material de Referencia Definición



latu.org.uy

Material **suficientemente homogéneo** y **estable** con respecto a una o más propiedades especificadas, las cuales han sido establecidas para ser **adecuadas al uso** para un procedimiento de medición.

Nota 2: Las propiedades pueden ser cualitativas o cuantitativas.

ISO GUIDE 30:2015 (E)

Material de Referencia Certificado

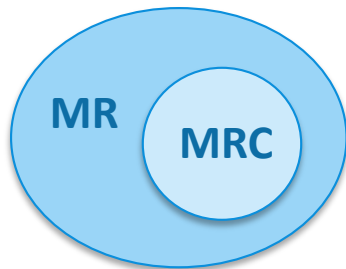
Definición



latu.org.uy

Material de referencia caracterizado por un **procedimiento metrológicamente válido** para una o más propiedades específicas, el cual se encuentra acompañado por un certificado que provee el **valor de la/s propiedad/es específica/s**, su **incertidumbre asociada** y una **declaración de la trazabilidad metrológica**.

Nota 2: Los procedimientos metrológicamente válidos para la producción y certificación de materiales de referencia se establecen, entre otros en la ISO GUIDE 35.



ISO GUIDE 30:2015 (E)

Material de Control de calidad interno



latu.org.uy

Material producido por el laboratorio para evaluar la **precisión** de un método de manera rutinaria.

Suelen ser llamados: “in house RM” “muestra de control de calidad” “check samples” “set up samples”.

No requieren caracterización mediante procedimientos metrológicamente válidos.

No tienen valores de propiedad ni incertidumbre asignados formalmente.

Deben ser lo suficientemente homogéneos y estables para el uso.

NO pueden ser utilizados para:

- **evaluar la veracidad**
- **evaluar la exactitud**
- **establecer la trazabilidad metrológica.**

ISO GUIDE 80:2014

SGC
Productores
de MRC



latu.org.uy

A screenshot of the ISO website's product page for ISO 17034:2016. The browser's address bar shows 'iso.org/standard/29357.html'. The navigation bar includes links for 'Standards', 'About us', 'News', 'Taking part', and 'Store'. The ISO logo is prominently displayed. Below it, a breadcrumb trail reads 'ICS > 03 > 03.120 > 03.120.20'. The main title is 'ISO 17034:2016' followed by the subtitle 'General requirements for the competence of reference material producers'. On the right, a 'BUY THIS STANDARD' section offers purchase options for 'PDF' (selected) and 'PAPER', with a language dropdown set to 'English'. An 'ABSTRACT' section with a 'PREVIEW' button is visible on the left, containing the text: 'ISO 17034:2016 specifies general requirements for the competence and consistent operation of reference material producers.'

Uso	Material de referencia certificado (MRC)	Material de referencia (MR)	Material de Control interno
Calibración de procedimientos de medición o equipamiento	✓	✓ (cuando no existe MRC y el MR tiene valor asignado con incertidumbre estimada)	
Establecer trazabilidad metrológica	✓		
Verificación de procedimientos de medición	✓	✓ (cuando no existe MRC y el MR tiene valor asignado con incertidumbre estimada)	
Evaluar la veracidad de un método analítico	✓	✓ (cuando no existe MRC y el MR tiene valor asignado con incertidumbre estimada)	
Evaluar la precisión de un método analítico	✓	✓	✓
Asignación de valores a otros materiales	✓	✓ (cuando no existe MRC y el MR tiene valor asignado con incertidumbre estimada)	



latu.org.uy

**Parámetros independientes del
método**

MRC caracterizado por
método/s de alta
exactitud, trazable al SI

**Parámetros dependientes del
método**

MRC caracterizado por
consenso de
laboratorios expertos

Clasificación de MR/MRC



latu.org.uy

SUSTANCIAS PURAS: caracterizadas en pureza o impurezas.

SOLUCIONES ESTÁNDAR O MEZCLAS DE GASES: son a menudo preparadas gravimétricamente a partir de sustancias puras y se utilizan como calibrantes.

MATERIALES DE REFERENCIA EN MATRIZ: caracterizados en composición de una especie química mayoritaria, minoritaria o traza. Éstos materiales pueden prepararse a partir de matrices conteniendo los componentes de interés o preparando mezclas sintéticas.

Clasificación de MR/MRC



latu.org.uy

MATERIALES DE REFERENCIA DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS: caracterizados en propiedades como viscosidad, punto de fusión, densidad, etc.

OBJETOS O ARTEFACTOS DE REFERENCIA: caracterizados en propiedades funcionales. Ej: olor, sabor, dureza.

El MRC debe ser adecuado al propósito

- Propiedades certificadas
- Nivel de concentración e incertidumbre
- Matriz
- Presentación
- Condiciones de almacenamiento
- Período de validez



latu.org.uy



Material de
Referencia
Certificado



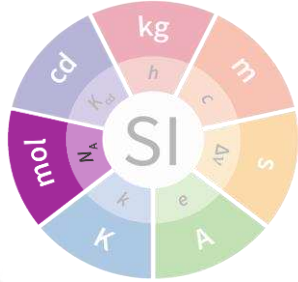
latu.org.uy

MRC PATRONES

TRAZABILIDAD METROLÓGICA

Bureau
International des
Poids et
Mesures

INM
(LATU)



Métodos
Primarios de
Medición



Material de
Referencia
Certificado

Aumento de la
incertidumbre

LABORATORIO
SECUNDARIO



Material de
Referencia
Certificado

LABORATORIO
ANALÍTICO

Balanzas,
material
volumétrico



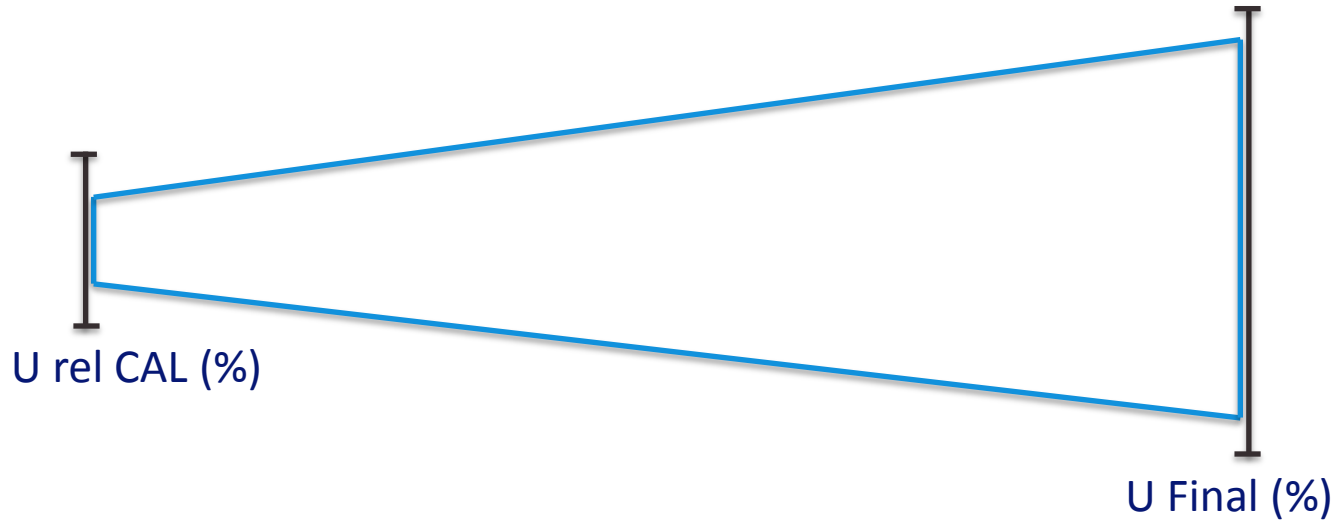
CALIBRACIÓN /
AJUSTE



Influencia de la incertidumbre del Material de partida en la incertidumbre del estándar de trabajo

Magnitud	Mejor Valor Estimado de la Magnitud Xi	Incertidumbre Típica μ_i	Incertidumbre Típica μ_i	Distribución de Probabilidad	Coficiente de Sensibilidad c_i	Coficiente de Sensibilidad c_i	$(c_i \cdot \mu_i)^2$	gl	$(c_i \cdot \mu_i)^4 / \text{gl}$	Contribución (%)
Pureza (%) P	98	certificado MRC	2,5	Normal	$m/v \cdot 1000 \cdot 1000 / 100$	1,165	8,48265625	100	0,719555	97,24%
masa de estándar (g) m	0,01165	certificado balanza/repetibilidad	0,00005	Normal	$P/v \cdot 1000 \cdot 1000 / 100$	9800	0,2401	100	0,000576	2,75%
Volumen final (ml) v	100,00	certificado balanza/repetibilidad	0,02887	Normal	$-m \cdot P / v^2 \cdot 1000 \cdot 1000 / 100$	-1,1417	0,00108642	100	1,18E-08	0,01%
Incertidumbre estándar combinada			$\sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \mu_i^2}$			Suma $(c_i \cdot \mu_i)^2$	8,72384267		0,720131	
Incertidumbre expandida U			$U = k \cdot \mu_c$			u	2,95361519			
								gl _f	105,6827	
								k	1,982815	
						Valor asignado	114,2	U	5,9	mg/kg
								U _{rel}	5,1%	

Influencia de la incertidumbre del Material de partida en la incertidumbre del estándar de trabajo



La incertidumbre final de medida nunca será menor que la incertidumbre del calibrante

Material de
Referencia
Certificado



latu.org.uy

MRC HERRAMIENTA PARA VALIDACIÓN DE MÉTODOS

Validación - MRC



latu.org.uy

Los MRC en matriz son la herramienta más adecuada para la evaluación de la selectividad del método y de la exactitud del mismo.

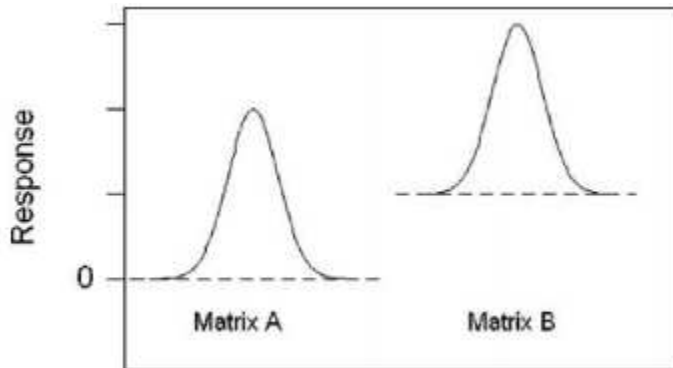


Validación - MRC

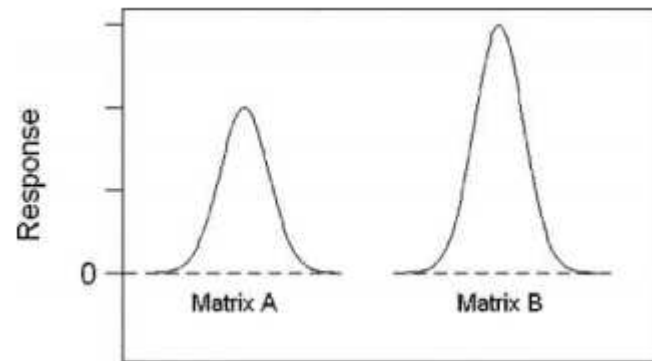


latu.org.uy

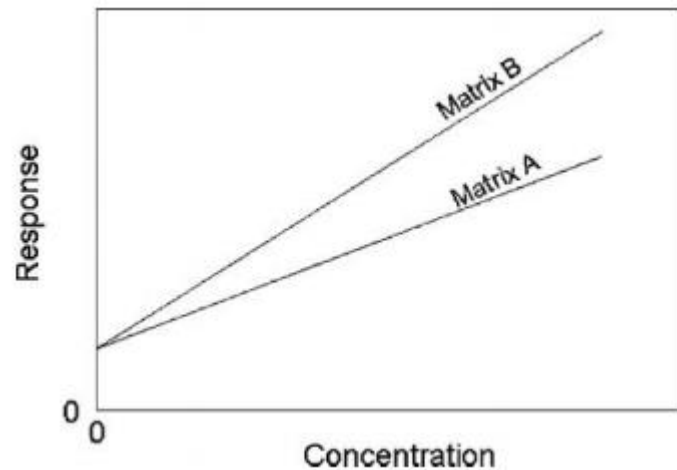
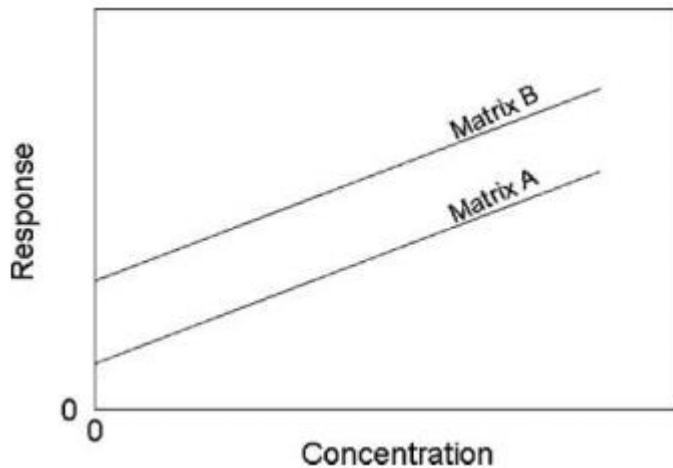
Interferencias aditivas



Interferencias multiplicativas



¿Cómo aseguro que solo estoy determinando el parámetro de interés?



Validación - MRC



latu.org.uy

INTERFERENCIAS ADITIVAS

- Especies que interaccionan con el analito de igual manera que el “reactivo”. Ej: Reactivos de desarrollo color.
- Espectrales
- Blancos de reactivos
- Background (corrección de fondo)

INTERFERENCIAS MULTIPLICATIVAS

- Sistema de introducción de muestra
- Ionización/atomización

Validación - MRC



latu.org.uy

El empleo de recuperación de spike como herramienta para estudiar la exactitud del método es deficiente dada la diferencia en el “entorno” del analito en el spike y el analito en la muestra.

El método de adición estándar o el método de igualación de matriz no evalúan ni atenúan las interferencias aditivas

Material de
Referencia
Certificado



latu.org.uy

MRC PARA CONTROL DE CALIDAD

Control de calidad interno



latu.org.uy

El control de calidad interno es utilizado para monitorear la validez de los resultados emitidos por el laboratorio.

Es una evaluación continua del método analítico

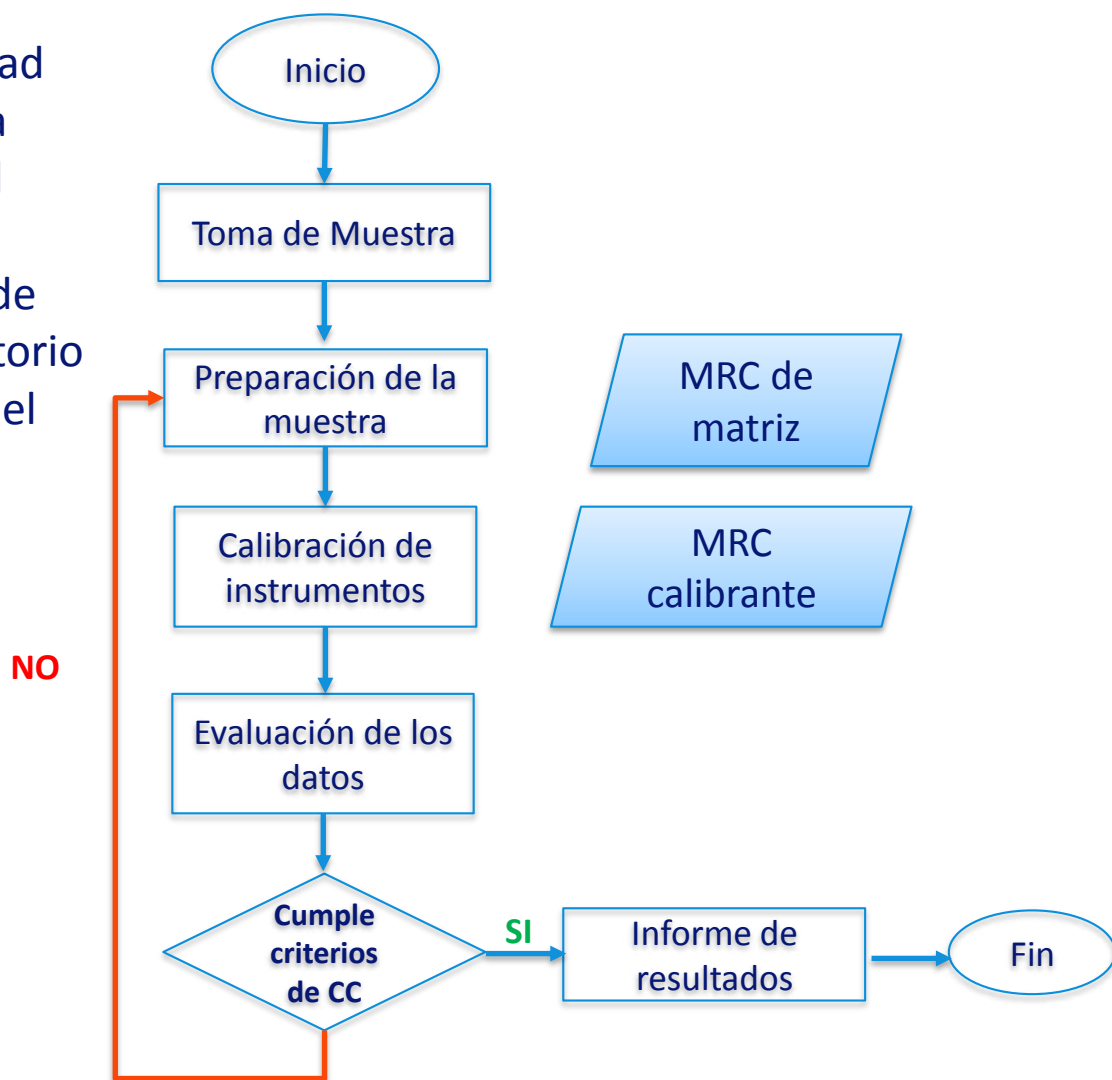


Control de calidad interno



latu.org.uy

El control de calidad interno acompaña todas las fases del proceso analítico desde la entrada de muestra al laboratorio hasta la emisión del reporte



MRC
Disponibles



latu.org.uy

Área Inorgánica

MRC.INO.101 Elementos en agua (As, Cd, Ca, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, K, Se, Na y Zn)

MRC.INO.102 Elementos en efluente (Al, As, Cd, Cu, Cr, P, Fe, Mn, Ni, Pb, Se y Zn)

MRC.INO.104 Agua de Proceso (a demanda)

Área Electroquímica

pH: 4,0 ; 6,8 ; 7,4 and 10,0.

Conductividad: 147 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y 1400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Área Orgánica y Gases

Calibración de mezclas gaseosas y equipos en CO, CO₂, propano, metano.

Etanol en agua: 0,05 g/100g; 0,08 g/100g; 0,11 g/100g; 0,15 g/100g 0,38 g/100g.



MRC
En
desarrollo



latu.org.uy

Área Inorgánica
Fósforo en Agua de Río
Elementos en yerba mate

Área Electroquímica

pH 9,2

Conductividad: 12800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 108000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y debajo de 25 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

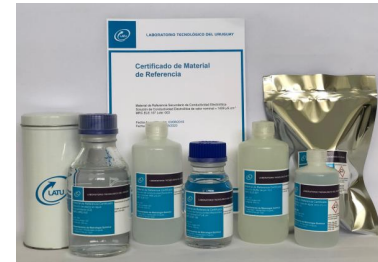
Calibración de sensores de Oxígeno Disuelto

Área Orgánica

Etanol en agua: 0,05 g/100g; 0,08 g/100g; 0,11 g/100g; 0,15 g/100g 0,38 g/100g

Área Gases

Mezclas gaseosas de calibración en CO, CO₂, propano y metano.



ENSAYOS DE APTITUD



latu.org.uy

Herramientas
para el
aseguramiento
de la calidad



latu.org.uy

Trazabilidad
metrológica

Validación de
métodos

Control de
calidad
interno

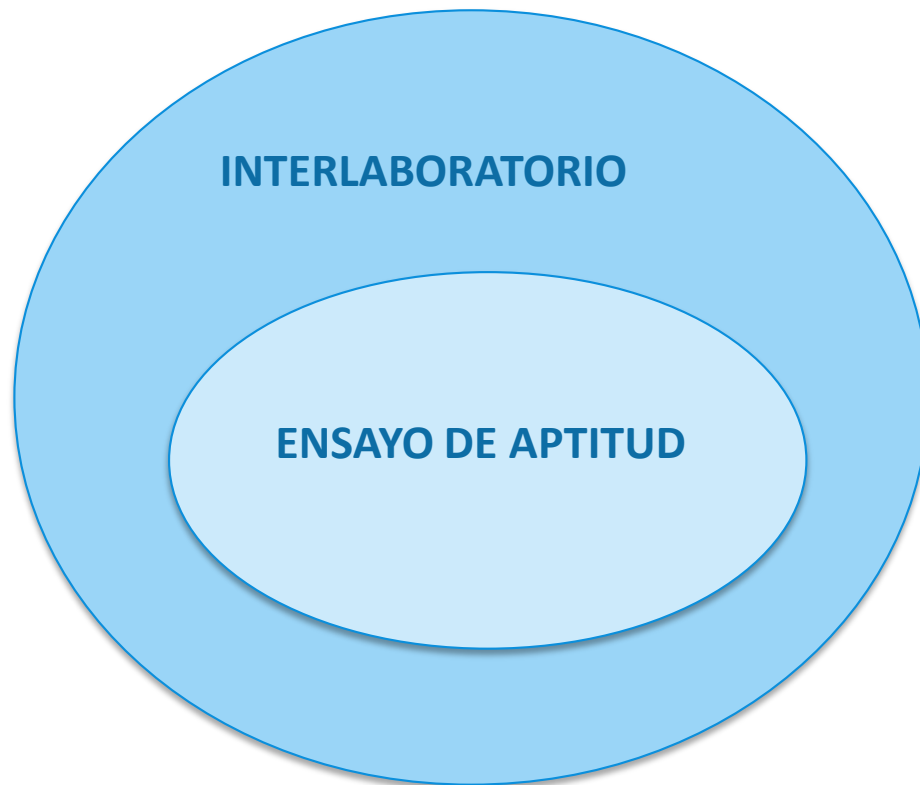
Participación
en Ensayos de
Aptitud

Accreditación

Ensayos de Aptitud



latu.org.uy



Ensayos de Aptitud



latu.org.uy

Objetivos:

Determinar la competencia del laboratorio para realizar un determinado ensayo o calibración.

Monitorear la performance del laboratorio en el tiempo.

Aumentar la confiabilidad de los resultados de los análisis por parte de los clientes

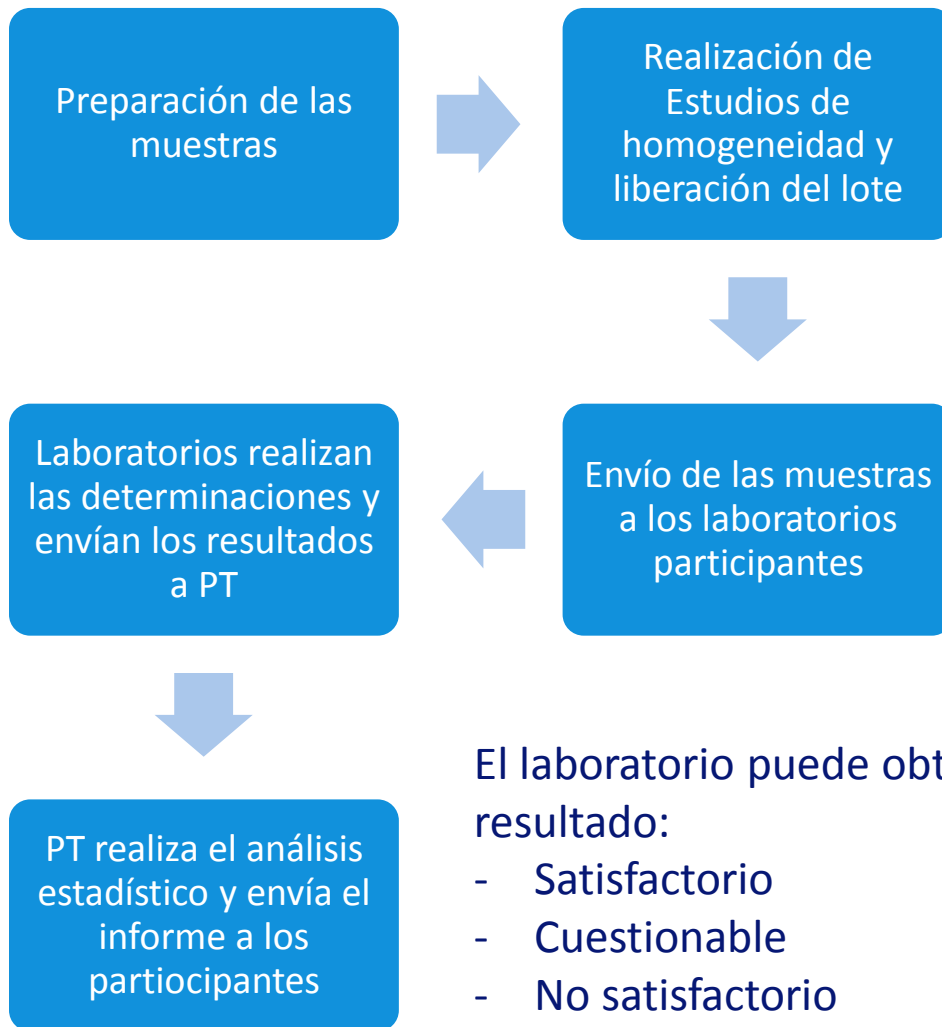
Reconocimiento de resultados de los ensayos a nivel nacional e internacional

Requisito para los laboratorios que deseen acreditarse o estén acreditados por ISO/IEC 17025

Ensayos de Aptitud



latu.org.uy



El laboratorio puede obtener un resultado:

- Satisfactorio
- Cuestionable
- No satisfactorio

Ensayos de Aptitud



latu.org.uy



Un resultado satisfactorio no hace al laboratorio supremo. Lo importante mantener la performance.



Un resultado no satisfactorio no hace al laboratorio malo. Lo importante es detectar las causas y corregirlas.

Tipos de Ensayo de Aptitud



latu.org.uy

Cualitativos

Cuantitativos

EA cualitativos



latu.org.uy

VALOR ASIGNADO

- Formulación
- Valor asignado por consenso de laboratorios expertos

EVALUACIÓN

Comparación de resultados entre valor informado y el valor asignado

EA
cualitativos
Ejemplo



latu.org.uy

Salmonella spp.

Código del laboratorio	Nº de muestra	Resultado informado	Resultado esperado	Resultado final
1	S026.19.15	Detectable	Detectable	SATISFACTORIO
	S027.19.09	No Detectable	No Detectable	SATISFACTORIO
2	S026.19.22	Detectable	Detectable	SATISFACTORIO
	S027.13.13	No Detectable	No Detectable	SATISFACTORIO
3	S026.19.18	Detectable	Detectable	SATISFACTORIO
	S027.19.16	No Detectable	No Detectable	SATISFACTORIO
	S026.19.04	Detectable	Detectable	SATISFACTORIO
	S027.19.27	No Detectable	No Detectable	SATISFACTORIO
4	S026.19.23	Detectable	Detectable	SATISFACTORIO
	S027.19.28	No Detectable	No Detectable	SATISFACTORIO

EA cuantitativos



latu.org.uy

VALOR ASIGNADO

- Formulación
- MRC
- Valor asignado por laboratorio/s experto/s
- Valor asignado por consenso de laboratorios participantes

DESVÍO ESTÁNDAR DEL EA

- Requisito de normativa
- Determinado por expertos
- Por experiencia de rondas previas
- Por consenso de laboratorios participantes



CRITERIOS DE EVALUACIÓN

- Diferencia Porcentual
- z-score
- z'-score
- Error Normalizado



z-score

$$z = \frac{E}{s}$$

E = error

E= valor informado por el laboratorio - valor de asignado

s= desviación estándar del ensayo de Aptitud



z' -score

$$z' = \frac{E}{\sqrt{s^2 + u_{MRC}^2}}$$

E = error

E= valor informado por el laboratorio - valor de asignado

s= desviación estándar del ensayo de Aptitud

u MRC = incertidumbre combinada del MRC

Un z-score o z'-score de valor absoluto:

- Inferior o igual a 2: implica que el valor del laboratorio es estadísticamente comparable con la referencia teniendo en cuenta los supuestos realizados en la evaluación.
- Entre 2 y 3: significa un estado de alerta sobre el valor obtenido. Amerita un estudio de los resultados en el caso que esta situación se repita.
- Igual o superior a 3: implica que el error en la medición es significativo y hay que estudiar las posibles fuentes para corregirlo



latu.org.uy

Error normalizado

$$E_n = \frac{E}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$$

E = error

E= valor informado por el laboratorio - valor de asignado

U_{LAB} = incertidumbre expandida del laboratorio participante

U_{REF} = incertidumbre expandida del valor asignado

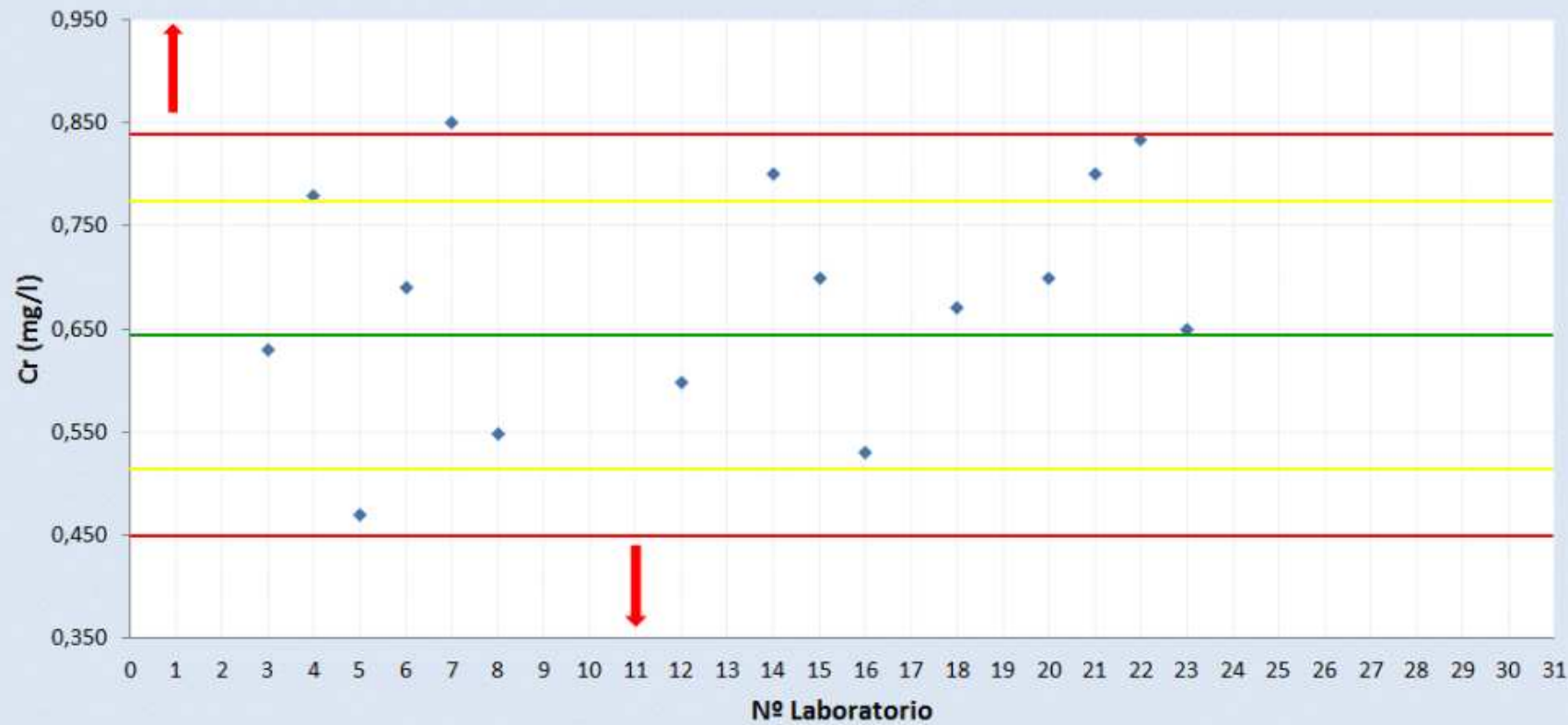




latu.org.uy

Cromo en EA.AGUA.05			
Valor certificado (mg/l)	Incertidumbre expandida (mg/l)	Desvío robusto (mg/l)	Desvío EA (mg/l)
0,644	0,011	---	0,065
Laboratorio	Valor informado (mg/l)	Error (mg/l)	z'-score
1	1,7	1,056	16,3
2	-	-	-
3	0,63	-0,014	-0,2
4	0,78	0,136	2,1
5	0,47	-0,174	-2,7
6	0,69	0,046	0,7
7	0,85	0,206	3,2
8	0,549	-0,095	-1,5
9	-	-	-
10	-	-	-
11	<0,1	-0,544	-8,4
12	0,598	-0,046	-0,7
13	-	-	-
14	0,80	0,156	2,4
15	0,70	0,056	0,9
16	0,53	-0,114	-1,8
17	-	-	-
18	0,67	0,026	0,4
19	-	-	-
20	0,70	0,056	0,9
21	0,80	0,156	2,4
22	0,833	0,189	2,9
23	0,65	0,006	0,1
24	-	-	-
25	-	-	-
26	-	-	-
27	-	-	-
28	-	-	-
29	-	-	-
30	-	-	-
31	-	-	-

Cromo - EA.AGUA.05



----- Valor certificado - - - - - Límites de advertencia - - - - - Límites de control



latu.org.uy

← → ↻ latu.org.uy ☆ R ⋮

 **INSTITUCIONAL** **SERVICIOS LATU** CERTIFICACIÓN Y CONTROL COMUNICACIÓN Y TRANSPARENCIA CONTACTO **ES / EN** 

Servicios Analíticos

- Alimentos
- Forestales, muebles y aberturas
- Evaluación de materiales
- Medio ambiente
- Lanas, cueros y textiles

Solicitud de Servicio - SIGLA

Servicios Metrológicos

- Calibración de instrumentos
- Ensayos de aptitud (interlaboratorios)
- Materiales de referencia
- Calibración de equipos térmicos

Servicios de Consultoría

- Diagnósticos logísticos innovadores
- Gestión organizacional
- Innovación y desarrollo en gestión
- Transferencia tecnológica
- Desarrollo territorial

Servicios del Parque Tecnológico

- Incubación de empresas (Ingenio)
- Centro de Reuniones y Eventos (CRE)
- Espacio Ciencia
- Instalación de empresas tecnológicas
- Infraestructura para capacitación

Servicios de Investigación, Desarrollo e innovación (I+D+i)

 **Atención al Cliente** →

 **Solicitud de Servicio - SIGLA** →

 **Llamados y Convocatorias** →

Calendario EA 2021



latu.org.uy

Área Química

EA.AGUA: Parámetros fisicoquímicos y efluentes

Ronda agua de grifo: Mayo-Agosto

Ronda efluente industrial: Agosto-Noviembre

EA.CER: Humedad, proteína, defectos y otros parámetros en Arroz, Soja, Cebada y trigo

Área Microbiología

EA.MIC: Detección y recuentos en alimentos.

Área Física

EA.INST: Calibración de instrumentos.

¡Muchas gracias por vuestra atención!

rperez@latu.org.uy

materialdereferencia@latu.org.uy

ensayoaptitud@latu.org.uy



latu.org.uy