

## **NOTA IMPORTANTE:**

La entidad sólo puede hacer uso de esta norma para si misma, por lo que este documento NO puede ser reproducido, ni almacenado, ni transmitido, en forma electrónica, fotocopia, grabación o cualquier otra tecnología, fuera de su propio marco.

**ININ/ Oficina Nacional de Normalización**

## **CALIBRACION EN QUIMICA ANALITICA Y USO DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS**

Calibration in analytical chemistry and use  
of certified reference materials

---

Descriptores: Laboratorio de análisis; Análisis químico;  
Calibration; Material de referencia; Química.

1. Edición      Septiembre 2000

ICS: 71.040.30

**REPRODUCCION PROHIBIDA**

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de La Habana.  
Teléf.: 30-0835 Fax: (537) 33-8048 E-mail: ncnorma@ceniai.inf.cu



## Prefacio

La Oficina Nacional de Normalización (NC), es el Organismo Nacional de Normalización de la República de Cuba que representa al país ante las Organizaciones Internacionales y Regionales de Normalización.

La preparación de las Normas Cubanas se realiza generalmente a través de los Comités Técnicos de Normalización. La aprobación de las Normas Cubanas es competencia de la Oficina Nacional de Normalización y se basa en evidencias de consenso.

Esta norma:

- Ha sido elaborada por la Oficina Nacional de Normalización.
- Esta norma es idéntica a la ISO Guía 32 “**Calibración en química analítica y uso de los materiales de referencia**”. Primera edición 1997.
- Las referencias normativas que aparecen en el texto con respecto a la norma ISO se sustituyen por las relativas a las normas cubanas que correspondan con dichas normas, en los casos en que éstas existan.

© **NC, 2000**

**Todos los derechos reservados. A menos que se especifique, ninguna parte de esta publicación podrá ser reproducida o utilizada por alguna forma o medios electrónicos o mecánicos, incluyendo las fotocopias o microfilmes, sin el permiso previo escrito de:**

**Oficina Nacional de Normalización (NC).**

**Calle E No. 261 Ciudad de La Habana, Habana 3. Cuba.**

**Impreso en Cuba**

## CALIBRACION EN QUIMICA ANALITICA Y USO DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

### Prólogo

La ISO (Organización Internacional para la Normalización) y la IEC (Comisión Electrotécnica Internacional) forman el sistema especializado para la normalización mundial. Los órganos nacionales que son miembros de la ISO o de la IEC participan en el desarrollo de Normas Internacionales a través de los Comités Técnicos establecidos por la respectiva organización para encargarse de los campos particulares de la actividad técnica. Los comités técnicos de la ISO y de la IEC colaboran en campos de interés mutuo. Otras organizaciones internacionales, gubernamentales y no gubernamentales, relacionadas con la ISO y la IEC, también toman parte en el trabajo.

Los proyectos de Guías adoptados por los Comités o Grupos responsables son circulados a los órganos nacionales para la votación. La publicación como una guía requiere la aprobación de al menos el 75 % de los órganos nacionales votantes.

La ISO Guía 32 fue preparada por el Comité de Materiales de Referencia de la ISO (REMCO).

## Introducción

Dentro del marco de la Conferencia Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC), celebrada en Torino (Italia) en octubre de 1990, fue dedicado un día al seminario técnico la *Metrología en el ensayo* donde fueron expuestos varios aspectos de la trazabilidad metrológica en diferentes campos de los ensayos.

Para esclarecer el cumplimiento de los principios de la trazabilidad metrológica en química, se solicitó entonces fuera establecida una ILAC Guía sobre *Calibración en química analítica y uso de materiales de referencia certificados*.

Se estableció un proyecto que, después de las enmiendas por un Grupo de Trabajo de ILAC, fue aprobado por la Conferencia ILAC de 1992 en Ottawa (Canadá). Además, debido a una necesidad mundial por tal información, fue recomendado apoyar remitir este proyecto al ISO/REMCO para servir como base para el desarrollo de una ISO Guía. Este propósito fue aceptado por el ISO/REMCO.

La culminación de esta Guía fue realizada por el Grupo de Trabajo 2 del ISO/REMCO, *Calibración*.

## CALIBRACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA Y USO DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

### 1 Alcance

El aseguramiento de la calidad en un laboratorio de ensayo, particularmente en el caso de su evaluación (ver NC ISO/IEC Guía 25), destaca la necesidad de considerar cuidadosamente la cuestión de la exactitud de sus mediciones y de sus resultados analíticos, y para asegurar que los principios necesarios para establecer la exactitud demostrada no han sido omitidos.

La calibración de los parámetros asociados con los análisis químicos y ensayos de materiales merece particular atención, porque los mayores errores pueden producirse por negligencia o ignorancia de los principios básicos de la metrología, los cuales también se aplican en estas esferas. Esta Guía describe una serie de recomendaciones generales para aquellos que se enfrentan con este problema, en los laboratorios o como asesores.

### 2 Referencias

NC ISO/IEC Guía 25:1992, *Requisitos generales para la competencia de laboratorios de calibración y ensayos*

NC ISO Guía 30:1993, *Términos y definiciones usados en relación con los materiales de referencia*

NC ISO Guía 31:1993, *Contenido de los certificados de materiales de referencia*

NC ISO Guía 33:1993, *Usos de los materiales de referencia certificados*

NC ISO Guía 34:1997 *Lineamientos para los sistemas de calidad para la producción de materiales de referencia*

NC ISO Guía 35:1993-<sup>1</sup>, *Certificación de materiales de referencia. Principios generales y estadísticos*

NC OIML V2:1995 [VIM:1993], *Vocabulario internacional de términos generales y básicos en metrología. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML*

*Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones. Primera edición, 1993 (corregida y reeditada 1995)*

### 3 Consideraciones básicas

Cualquier medición, particularmente cualquier análisis químico cuantitativo, empleará elementos de referencia para asegurar la demostración de la trazabilidad a las magnitudes básicas pertinentes. Esta es una condición esencial para la exactitud de los resultados.

---

<sup>1</sup>Por publicar (revisión de la ISO Guía 35:1989)

La calidad metrológica de la calibración llevada a cabo depende de:

- la incertidumbre de la referencia utilizada (juego de masas de calibración, soluciones tituladas, mezclas de gases, composición de los MRC<sup>2</sup>, etc.),
- la idoneidad (o aptitud para el propósito) de esta referencia bajo las condiciones prácticas de uso, teniendo en cuenta también el método analítico utilizado y las muestras ensayadas.

La incertidumbre de la calibración es el resultado de estas dos componentes y ha de ser optimizada sin ignorar ninguna de ellas.

El analista debe comparar la incertidumbre de la calibración con la incertidumbre requerida del análisis (la cual, normalmente, debe ser acordada entre el cliente y el operario). Esta comparación proporciona una guía útil para la elección entre diferentes procedimientos de calibración disponibles y, en último término, para el perfeccionamiento de los métodos y procedimientos.

En los ensayos basados en las mediciones de magnitudes físicas, se aplica generalmente el principio de la trazabilidad de los patrones y/o instrumentos de medición del laboratorio acreditado hacia un patrón primario nacional a través de un sistema nacional de calibración. Los principios pertinentes para el aseguramiento de la trazabilidad de los análisis químicos son presentados más adelante en este documento; el uso de los MRC para ese propósito ha estado ganando importancia en las últimas décadas y puede esperarse un desarrollo aún mayor, siempre y cuando ellos estén disponibles.

## 4 Selección de los procedimientos de calibración en análisis químico

### 4.1 Tipos de procedimientos analíticos

El primer paso consiste en clasificar el procedimiento analítico usado dentro de una de las siguientes categorías:

- Tipo I
- Tipo II

---

<sup>2</sup> Observaciones:

a) Las definiciones de los MR y los MRC pueden encontrarse en la NC ISO Guía 30. Los MR también pueden ser usados para validar métodos (ver NC ISO Guía 33). Ellos también pueden ser usados para controlar la desviación con el tiempo, y posiblemente corregir una desviación instrumental. Además sirven como una base para una escala convencional (por ejemplo, índice de octano). Estos aspectos del uso de los MR no son tratados aquí, con excepción de unas pocas observaciones, y el lector puede consultar la NC ISO Guía 33. Puede acudir también a una documentación más general, tal como el V2 (VIM) (*Vocabulario internacional de términos generales y básicos en metrología*).

b) El analista químico es con frecuencia un usuario de materiales analíticos o reactivos. Estos productos no serán confundidos con los MRC. En efecto, un MRC corresponde a un lote identificado de material del cual han sido determinadas las características certificadas con una exactitud óptima y definida. Un reactivo analítico está solamente caracterizado por un valor nominal, determinado con una gran incertidumbre. Es obligación del usuario observar todas las precauciones necesarias para asegurar que un reactivo analítico, cuando es usado, satisface sus necesidades.

- Tipo III

cada una de estas categorías están asociadas con:

- un principio básico
- un número de prerrequisitos básicos

Cuando el usuario clasifica un método debe hacerlo por medio de un examen detallado y cuidadoso de todos los parámetros del procedimiento analítico. Nunca debe estar satisfecho con simplificaciones que solo pueden aplicarse para la detección de principios aplicados bajo condiciones idealizadas. Este enfoque generalmente resulta de subestimar las condiciones necesarias para una calibración confiable y de generar errores sistemáticos.

La calibración no hace verdadero un método inexacto (por ejemplo, la presencia de interferencias mayores). La variabilidad de los factores de influencia solo debe causar una variación insignificante en la señal analítica.

La clasificación anterior está tan solo designada para identificar el(los) modo(s) de calibración apropiado(s). Esta no será usada como una escala de valores de los métodos.

#### 4.1.1 Tipo I

Este tipo de método genera el resultado previsto efectuando un cálculo definido basado en las leyes que gobiernan los parámetros físicos y químicos involucrados, utilizando las mediciones obtenidas durante el análisis, tales como:

- masa de la muestra de ensayo, volumen del reactivo de la titulación,
- masa del precipitado, volumen del producto de la titulación generado.

#### 4.1.2 Tipo II

Este tipo de método compara el contenido de la muestra a analizar con un juego de muestras de calibración de contenido conocido, usando un sistema de detección para el cual la respuesta (idealmente lineal) es reconocida en el área de trabajo pertinente (sin ser necesariamente calculable por teoría). El valor del contenido de la muestra es determinado por interpolación de la señal de la muestra con respecto a la curva de respuesta de las muestras de calibración.

Esto implica que cualquier otra diferencia en la composición, forma, etc., entre el juego de calibración y las diferentes muestras analizadas no tendrán efecto en la señal, o un efecto despreciable comparado con la incertidumbre. Para satisfacer esta condición, el procedimiento analítico podría incluir:

- los medios para reducir la sensibilidad a diferencias (por ejemplo, buffer espectral, tratamiento de las muestras antes del análisis);
- un procedimiento para dar formas similares al juego de calibración y a las muestras:
  - reducir la muestra compleja a una muestra simple, por ejemplo, por digestión ácida, eliminación de las interferencias mayores, o la extracción selectiva del analito;
  - sintetizar un juego de calibración más complejo por simulación de matriz multielemento o el uso de un medio especial (por ejemplo, aceites).

- limitación del campo de aplicación.

#### 4.1.3 Tipo III

Para este tipo de método, la muestra a analizar es comparada con un juego de muestras de calibración, usando un sistema de detección el cual ha de ser reconocido de ser sensible no sólo al contenido de los elementos o moléculas a analizar, sino también a diferencias de matrices (de cualquier tipo). Si esta influencia es ignorada, se generará un error sistemático (sesgo).

Para que este tipo de método sea realmente apropiado para el uso, es esencial:

- identificar el(los) tipo(s) de muestra(s) rutinariamente analizada(s) (tipo de matriz, tipo de estructura, etc.) y redactar un procedimiento para identificar la introducción de muestras “anormales” en comparación con los tipos identificados,
- formar un juego de los MRC adecuados para cada tipo de muestra previamente identificada,
- evaluar si las diferencias “entre tipos” son o no propensas a generar un sesgo inaceptable en el análisis.

#### 4.2 Otros métodos

Cualquier método analítico que no logre asegurar la trazabilidad a las unidades básicas del SI por medio de una de estos enfoques, es propenso a producir resultados de incertidumbre no demostrada. Aún cuando ofrezca ventajas apreciables de repetibilidad y reproducibilidad, los resultados obtenidos son propensos a estar distorsionados por un error sistemático.

Si tal método analítico es usado por un laboratorio individual para analizar la desviación, o para transferir información dentro de un restringido círculo de usuarios que están conscientes de las limitaciones de los resultados, será necesaria la vigilancia para asegurar que esos resultados no sean presentados o usados como exactos fuera del círculo.

Los asesores que acreditan tales métodos deben tener gran cuidado para comprobar que el método es acatado de forma tal que la exactitud apropiada está asegurada a través de procedimientos y medios adecuados, y preferiblemente que están reconocidos ampliamente como métodos apropiados.

### 5 Procedimientos de calibración

#### 5.1 Método tipo I

El procedimiento básico es identificar toda magnitud cuya medición sea necesaria para establecer el resultado analítico mediante cálculo.

Se recomienda diseñar una “relación provisional de incertidumbres” , la cual evaluará la incertidumbre de cada magnitud medida, teniendo en cuenta la incertidumbre requerida de la calibración. Esto ayudará a identificar las fuentes principales de incertidumbre y a emplear especial cuidado en la selección de los procedimientos de calibración.

Con este tipo de método, los MRC. son usados para la validación (ver NC ISO Guía 33). Observar que el MRC. será analizado como presunto desconocido, siendo comparado el resultado obtenido con el valor certificado. Si se observa una desviación anormal, el laboratorio necesita identificar la causa y corregirla. No se recomienda (excepto para casos muy específicos) deducir un factor de corrección por la diferencia entre el valor hallado y el valor certificado.

## 5.2 Método tipo II

Para este tipo de método, los patrones de trabajo generalmente consisten de una cantidad determinada de analito “diluido” en una cantidad mayor de “diluyente”. Ellos se obtienen por medición de las masas o volúmenes de diferentes materiales puros, diluidos y diluyentes.

Dependiendo de cada caso, la trazabilidad metrológica implica lo siguiente:

- Calibración de las mediciones de masa, por medio de la calibración o la verificación de las balanzas y/o calibración del sistema de medición de volumen.
- Calibración del sistema para la medición de los parámetros de corrección aplicados a las mediciones influyentes (por ejemplo, temperatura, presión, humedad relativa). Ya que las incertidumbres de estas magnitudes son generalmente de segundo orden con respecto a la incertidumbre total analítica, a menudo es adecuado un procedimiento de calibración simplificado.
- Conocimiento de la pureza de los materiales básicos utilizados, conjuntamente con sus incertidumbres.

Para la sustancia que es diluida, es necesario asegurar que:

- es el compuesto de interés,
- esté identificada la naturaleza de las impurezas (por ejemplo, inorgánicos en una sustancia orgánica),
- es correcta la estequiometría.

Para los “diluyentes”, se prestará particular atención al nivel residual de impurezas tales como:

- la sustancia a diluir,
- cualquier sustancia que muestre una respuesta analítica similar,
- cualquier sustancia capaz de reaccionar con la sustancia que está siendo disuelta.

Por razones prácticas o económicas, los laboratorios pueden decidir usar soluciones patrones comerciales. Si es así, es importante cerciorarse de que sea conocida como se requiere la incertidumbre en su contenido, y que el juego de reglas básicas expuestas anteriormente sea acatado por el productor, así como atestiguado por documentación apropiada.

Para este tipo de método, los MRC. son usados mayormente como medios de validación.

Los MRC son usados algunas veces para preparar una solución de calibración mediante una simple disolución de una muestra de ensayo conocida del MRC. Esta práctica es igual que usar soluciones patrones comerciales y debe ser tratada como tal.

### 5.3 Método tipo III

Como estos métodos son sensibles a efectos matrices, los procedimientos de calibración empleados tendrán en cuenta estos efectos. El uso de un MRC apropiado es el método de calibración predilecto. Por consiguiente, la selección del MRC a utilizar tiene que satisfacer dos tipos de condiciones necesarias:

- que la propiedad certificada sea conocida con suficiente fiabilidad,
- que la matriz del patrón sea suficientemente similar a las muestras que están siendo analizadas, y que las diferencias existentes no sean capaces de generar un sesgo en los resultados que sea incompatible con la incertidumbre requerida de la calibración.

La selección de un MRC apropiado debe pretender alcanzar un grado óptimo entre estos dos tipos de necesidades.

El MRC debe inicialmente ser definido en la forma de una especificación tentativa; los puntos a considerar incluyen:

- ¿Cuáles son los elementos cuyas concentraciones necesitan ser conocidas para permitir establecer la calibración?. ¿En qué rango de concentración?. ¿Con qué incertidumbre?. ¿Para qué tamaño de muestra?.
- ¿Cuál debe ser el tipo de matriz: tipo de material y componentes principales (los cuales pudieran tener una influencia “química” o “física” en la respuesta del analizador)?.
- ¿Qué otras propiedades o características de las muestras y de los patrones deben ser similares para evitar generar un sesgo en las respuestas del analista?. Por ejemplo: forma, viscosidad, distribución del tamaño de partícula, estructura metalúrgica, etc.

### 5.4 Observaciones generales

La calibración es una parte integral del análisis y su costo es una parte integral del costo del análisis. Debe ser planificada y prevista especialmente para si ello implica la adquisición de los MRC. o el desarrollo de los MR internos. Una subestimación de estos costos no justifica un procedimiento de calibración inadecuado.

La calibración de los análisis químicos debe satisfacer un número de requisitos esenciales, tales como los expresados en esta Guía. El cumplimiento de tales requisitos puede traer consigo diferentes formas en diferentes campos. Estas recomendaciones generales no son condiciones suficientes para la calidad en la calibración. Por tanto, todo usuario necesita indicar:

- sus condiciones específicas adicionales,
- cualquier excepción de las reglas generales

En todos los casos, debe identificar y analizar su necesidad en sus diferentes aspectos y argumentar y redactar una respuesta para cada caso.

de otros factores, incluyendo los errores aleatorios y sistemáticos que ocurren durante el análisis.

## 6. Selección de los MRC

El primer enfoque en esta búsqueda es comparar la especificación tentativa del MRC con la relación de MRC disponibles en el mercado internacional. El laboratorio debe consultar:

- 
- el banco de datos COMAR  
si están disponibles, las publicaciones, ramales o recomendaciones que investiguen las selecciones mejores de MRC en un campo específico
- 

a-

men:

- están efectivamente certificados para el elemento de interés y que el valor no es meramente incertidumbre (ver NC ISO Guía 35), y que esté suficientemente bien documentado (NC ISO Guía 31). Cualquiera evaluación de la incertidumbre, no constituye una trazabilidad propiamente demostrada.

En cuanto a la similitud de la matriz, el laboratorio considerará el hecho de que ni es económica ni técnicamente posible, en todos los casos, obtener una coordinación entre los MRC y las actividades que ser reconsiderado.

El uso de un MRC disponible en el mercado es usualmente capaz de asegurar:

- la mejor garantía de la exactitud,
- 

i-

car las razones para esta decisión en sus procedimientos.

Siempre que se requiere un MRC para satisfacer las necesidades identificadas de un laboratorio puede procurar desarrollar sus propios MRC internos. Puesto que esto usualmente significa un costo adicional, mejor es estudiar primero las siguientes posibilidades:

- usualmente
- de n-

- Contactar grupos de usuarios con la misma necesidad y tratar de establecer un proyecto común, posiblemente con la asistencia del laboratorio nacional responsable para los MRC.

La preparación y uso de un MR interno debe ofrecer garantías y evidencias documentadas de la trazabilidad metrológica. Un nivel de exactitud por debajo a un MRC se justifica por una mejor conveniencia para el propósito o impuesto por la ausencia del MRC.

Un MR interno será preparado mediante un procedimiento que garantice lo siguiente:

- la suficiente disponibilidad a lo largo de varios años;
- la homogeneidad y la estabilidad demostradas;
- un análisis de certificación interno asegurando la demostración de la trazabilidad y garantizando la ausencia de sesgos que pudieran tener un efecto adverso en la incertidumbre requerida de la calibración,
- una incertidumbre cuantificada que satisfaga la incertidumbre requerida de la calibración; para la caracterización de un MR interno, este requisito usualmente conlleva la aplicación del método tipo I ó tipo II, preferiblemente validado mediante el uso de los MRC.

En algunos casos, un MR interno es desarrollado para ayudar a conservar un MRC costoso. Éste puede ser calibrado (contra un juego de MRC similar) usando un método tipo III. Como esta nueva relación incrementará la incertidumbre del MR de trabajo, el uso de tal MR será valorado seriamente.

Los MR internos nunca deben ser muestras cuyos valores de referencia usados no sean conocidos a través de un procedimiento de trazabilidad demostrada con una incertidumbre suficiente y definida. Si no es técnica o económicamente factible desarrollar un MR interno necesario para calibrar adecuadamente un método dado, el usuario tendrá que reconsiderar la selección del método y/o procedimiento y usar uno que no demande el MRC ausente.

### Bibliografía

- [1] Cuantificación de la incertidumbre en la medición analítica, EURACHEM, Primera edición 1995.