

# INFO SIM

SEPTEMBER 2011 | *SEPTIEMBRE 2011*

SISTEMA  
INTERAMERICANO  
DE METROLOGÍA

## METROLOGY IN CHEMISTRY

---

## *METROLOGÍA EN QUÍMICA*



**INFORMATIVE BULLETIN OF  
THE INTERAMERICAN METROLOGY  
SYSTEM - OAS**

*BOLETÍN INFORMATIVO DEL  
SISTEMA INTERAMERICANO DE  
METROLOGÍA - OEA*



## DIRECTORY | DIRECTORIO

*President  
Presidente*

José Dajes, INDECOPI, Perú

*Executive Secretary  
Secretario Ejecutivo*

Oscar Harasic, OEA / OAS

*Technical Advisor  
Consejera Técnica*

Claire Saundry, NIST, USA

*Technical Committee  
Comité Técnico*

Alan Steele, INMS-NRC, Canada (Coordinador / Chair)  
Claudia Santo, LATU, Uruguay (Vice-coordinadora/ Vice-chair)

*Professional Development Committee Chair  
Coordinador del Comité de Desarrollo Profesional*  
Ignacio Hernández Gutiérrez, CENAM, Mexico

*Quality Systems Task Force Chair  
Coordinador de la Fuerza de Tarea sobre Sistemas de Calidad*  
William Anderson, NIST, USA

*Quality Systems Working Group Chair  
Coordinadora del Grupo de Trabajo sobre Sistemas de Calidad*  
Gabriela de la Guardia, CENAMEP, Panama

*SIM Secretary  
Secretaria del SIM*

Alicia Vilca Accinelli, INDECOPI, Perú

### SUBREGION COORDINATORS COORDINADORES DE LAS SUBREGIONES

ANDIMET

Juan Carlos Castillo Villarroel, IBMETRO, Bolivia

CAMET

Ileana Hidalgo López, LACOMET, Costa Rica

CARIMET

Robert Medford, GBS, Grenada

NORAMET

Katalin Decsky, NRC-INMS, Canada

SURAMET

Héctor Laiz, INTI, Argentina



**METROLOGY  
IN CHEMISTRY**

**METROLOGIA  
EN QUÍMICA**



# INFOSIM

## ÍNDICE | CONTENTS

Pag.

- |    |  |
|----|--|
| 1  | <b>Presentación / Introduction</b>   |
| 2  | <b>The impact of Chemical Metrology in the Americas</b><br><i>B. Stephen Carpenter</i>   |
| 5  | <b>Metrología y las mediciones en química, esfuerzos que merecen celebrarse</b><br><i>Jessica Chavarría</i>  |
| 7  | <b>History and overview of the SIM Chemical Metrology Working Group</b><br><i>Willie E. May and Reenie M. Parris</i>   |
| 12 | <b>Primary standards gas mixtures developed at Brazilian Institute of Metrology</b><br><i>Cristiane Rodrigues Augusto, Andreia de Lima Fioravante, Claudia Cipriano Ribeiro, Elizandra Cananéa de Sá Elias, Denise Cristine Gonçalves Sobrinho, Ronaldo Garcia Reis, Suellen Cristina Sales Pereira de Sousa, Fátima Araujo Fagundes, Caroline Vitória Xavier Soares, Valnei Smarçaro da Cunha.</i>  |
| 17 | <b>Certified reference material of bioethanol from sugar cane developed by the Brazilian Institute of Metrology</b><br><i>Valnei S. Cunha, Janaina M. Rodrigues, Eliane C. P. Rego, Viviane F. Silva, Fabiano B. Gonzaga, Mary A. Gonçalves, Isabel C. S. Fraga, Carla M. Ribeiro, Sidney P. Sobral, Júlio C. Dias, Paulo P. Borges, Rodrigo C. Sena, Lindomar A. Reis, Márcia S. Rocha, Renata S. Silva, Dalni Malta E. S. Filho, Thales de P. Barbosa, José R. R. Siqueira, José J. S. Junior.</i> |
| 22 | <b>Desarrollo de la Metrología Química en el Perú</b><br><i>José Dajes Castro</i>  |
| 27 | <b>Centro de Metrología Química, factor estratégico en el desarrollo exportador de Chile</b><br><i>Gabriela Massiff</i>  |
| 32 | <b>Crear y sostener un programa de Metrología en Química para la competitividad y para el bienestar de la sociedad</b><br><i>Mitani Yoshito</i>  |
| 43 | <b>La incertidumbre de medición y el cumplimiento con las especificaciones</b><br><i>Patricia Gatti y Celia Puglisi</i>  |

## PRESENTACIÓN

Las mediciones químicas tienen un gran impacto en nuestra vida diaria, en el aire que respiramos, en el agua y alimentos que consumimos, así como en el sector productivo y ni que decir en la salud y medio ambiente. La metrología química cobra por tanto singular importancia.

El año 2011 ha sido declarado por la Organización de las Naciones Unidas como el Año Internacional de la Química como un reconocimiento a los logros alcanzados en esta disciplina para el bienestar de la humanidad.

Con la intención de destacar y compartir algunas contribuciones de nuestra comunidad a la metrología química hemos preparado esta edición especial esperando que sea un catalizador de nuestras actividades en la materia.

En esta edición de INFOSIM se encuentra un artículo de nuestro siempre apreciado amigo Steve Carpenter, quien fue uno de los iniciadores de las actividades en metrología química en el SIM. Willie May nos ofrece un relato de los logros del Grupo de Metrología Química del SIM que el lideró hasta hace poco. Se presentan artículos técnicos por parte de nuestros colegas de Brasil, así como experiencias en este campo en Chile, Perú y México. Además, Argentina contribuye con una aplicación práctica de las expresiones de la incertidumbre de medida en relación a las especificaciones.

Como nos los recuerda Jessica Chavarría de LACOMET en su artículo "Metrología y las mediciones en química, esfuerzos que merecen celebrarse", los invito a sumarse a esta celebración que estoy seguro todos compartimos.

Aprovecho la ocasión para invitarlos a visitar nuestra web del SIM, [www.sim-metrologia.org.br](http://www.sim-metrologia.org.br), que ahora presenta nuevas secciones para los distintos grupos de trabajo con acceso restringido solo para miembros, donde podrá encontrar información actualizada de intercomparaciones, publicaciones y próximos eventos.

## INTRODUCTION

Chemical measurements greatly impact our daily lives, the air we breathe, the water and food we take in, our health and environment, and the productive sector are just some topics where Chemical Metrology is of the major relevance.

The United Nations Organization has designated 2011 as the International Year of Chemistry, to recognize the achievements in this discipline in benefit of the humankind.

This special issue, devoted to Chemical Metrology, has been prepared seeking to highlight and share some of the contributions by our community, expecting that it may catalyze our activities in the theme.

This issue of INFOSIM contains an article of our ever appreciated friend Steve Carpenter, one of the starters of the chemical metrology activities within SIM. Willie May describes the development and some of the numerous achievements of the SIM Chemical Metrology Working Group, under his leadership until recent times. Two technical articles by our colleagues in Brazil, the experiences of Chile, Peru and Mexico on the topic, and a contribution by Argentina on the relationship between the expression of measurement uncertainty and the fulfilling of specifications, are presented as well.

As Jessica Chavarría reminds us in her article "Metrología y las mediciones en química, esfuerzos que merecen celebrarse", may I invite all of you to join to this celebration, which, I am sure, all of us share.

I am taking this opportunity to invite you to visit the SIM web site, [www.sim-metrologia.org.br](http://www.sim-metrologia.org.br), now containing new sections for the working groups (only-members access) where updated information on comparisons, publications and coming events is placed.

*José Dajes*

# THE IMPACT OF CHEMICAL METROLOGY IN THE AMERICAS

*B. Stephen Carpenter*

*Retired Former Director, Office of International and Academic Affairs*

*National Institute of Standards and Technology*

*Gaithersburg, MD 20899-1090*

*USA*

[stephen\\_carpenter@att.net](mailto:stephen_carpenter@att.net)

**Key words:** chemical metrology, SIM, BIPM, CIPM, MRA, impact

## 1. INTRODUCTION

In an article in this issue of INFOSIM, Dr. Willie May describes the history, and provides an overview, of the Inter-American System of Metrology (SIM) Chemical Metrology Working Group (CMWG) and its activities. This article focuses on the growth of chemical metrology groups within the National Metrology Institutes (NMI) and national chemical laboratories that were designated to carry out chemical metrology for the participating SIM countries. Although the number of SIM member countries that had chemical metrology laboratories participating in the SIM CMWG in 1996 was small, interest grew as SIM conducted Chemical Metrology Awareness Seminars and Seminars on the Economic impact of Chemical Metrology on governments, industry and academia learned more about the impact that chemical metrology had on the environment, energy development, health care, industrial competitiveness, international trade and equity in trade. In 1997, interest in chemical metrology in the Americas continued to increase and the first Inter-American Workshop on Metrology in Chemistry, entitled "Metrology in Chemistry A New Challenge for the Americas", was held in Rio de Janeiro, RJ, BRAZIL, November 3 and 4, 1997. (See: Figure 1).

## 2. THE CHEMICAL METROLOGY WORKING GROUP APPROACH ENHANCED IMPACT

As mentioned above, the CMWG used seminars as one approach to increase understanding of the importance of chemical measurements and participation in SIM chemical metrology activities. The two additional components of the CMWG outreach effort were a "chemical measurement proficiency assessment comparison program" and "chemical metrology training courses." In 1995, the CMWG began with participation of three SIM member countries and now 21 of 34 SIM member countries participate.



**Figure 1.** Keynote speakers participating in the First Inter-American Workshop in Chemistry November 3 – 4, 1997 in Rio de Janeiro, RJ, BRAZIL.

As a first step, each SIM country's chemical metrology unit, or designated laboratory, identified a chemical measurement problem where "the amount of substance" to be determined had an impact on the quality of life, energy production and use, the environment, food and/or international trade for their respective country. From this list, the CMWG established its priorities and developed its work plan and activities. The SIM Chemical Comparison Program was divided into four major groups: organic analysis, inorganic analysis, gas analysis, and classical chemical analysis. These groups were then subdivided into activities coordinated by a SIM national laboratory (or its designated laboratory for chemical metrology) named as the Pilot Laboratory for each analytical exercise, called a "round", that consist of

- Identifying the analyte to be measured;
- Determining the matrix in which the analyte is being measured.



- Identifying the measurement technique or techniques to be used, and
- Performing the analytical measurement.

Following the completion of each round, participants held a workshop to review, assess and critique the results and the methods or procedures used.

For the organic group, earlier materials analyzed included pesticides in organic solvents and Volatile Organic Compounds (VOC) in solvents to simulate environmental samples that some SIM chemical metrology laboratories had difficulty measuring correctly. For the inorganic group, initial studies utilized two water samples (drinking and polluted). The gas analysis group sampled stack emission and automotive exhaust. The last group of measurements was "classical" which included conductivity measurements for water quality and pH for health purposes.

Chemical metrology training courses were developed to insure that all the participants spoke and understood the same "metrology" language, whether it was in Spanish, Portuguese, French or English. This language included using correct terminology, determining and expressing uncertainties, and determining the amount of substance found. This was done for each of the analytical measurement techniques used (e.g., organic analytical measurements, spectrochemical measurements, gas metrology, nuclear analytical methods and classical analytical methods). In addition to acquiring a better understanding of improving chemical measurements, the proper sample preparation for each method used was emphasized along with the use of the appropriate standards to provide measurement traceability.

### **3. AN EXAMPLE OF THE IMPACT OF CHEMICAL METROLOGY IN THE AMERICAS**

The continuation of the Chemical Metrology Seminars throughout the SIM sub-regions continues to provide a mechanism to identify chemical measurement problems that affect trade, quality of life, the environment and industrial competitiveness. By 2002 the participating members of the Working Group had grown to 15 and the SIM Chemical Metrology Awareness Seminars averaged 50 people per seminar and were held two to three times per year. In addition, the CMWG completed its

Chemistry Proficiency Assessments in materials matrices that countries felt were important to improving their country's quality of life and economy. These assessments were two rounds of trace elements in water, for water quality; pH measurements, to ensure accurate health measurements; two rounds of automotive exhaust emission, for environmental concerns; vitamins, minerals and fatty acids in infant formula/milk powder, for food safety; ethanol in aqueous matrix; pesticides in food, for food safety and international trade; toxic metals in sea food, for food safety and international trade; cholesterol in serum, for health care; and ethanol in water. Following the conclusion of each set of measurement comparisons, the results were reviewed during a follow-up SIM Chemical Metrology Awareness Workshop. In addition, the workshops were used by each participating country to identify the next set of chemical measurement problems to be assessed by the Working Group.

Participation in these exercises helped the chemical metrology laboratories to improve their chemical measurement capabilities and then transfer their learned knowledge to the appropriate laboratory or laboratories in their respective countries. Prior to such training, health care laboratories may have produced ambiguous measurements of cholesterol in serum, for example, and may have produced uncertain or erroneous results for the patient without knowing it. That is to say, the results might have indicated that a patient's cholesterol was within normal limits when, in fact the cholesterol level was high and a controlled diet or even prescribed medication was needed. The reversed situation could also have been true.

The proper transfer of knowledge training to the health care laboratory by the national metrology chemistry laboratory or national designated chemical metrology laboratory and their participation in routine round-robin exercises can reduce or eliminate many false results. Since cholesterol is a Clinical Diagnostic Marker, accurately measuring it and others like creatinine and glucose, means that a laboratory has the capability to measure other well-defined small organic molecules in serum. Similar measurement procedures have helped to improve other health care measurements in the same way.

#### 4. THE IMPACT COUNTINUES

As membership and activities of the SIM Chemical Metrology Working Group increased because of national interest, so did international measurement awareness and pressure for measurement acceptance and traceability. This international awareness caused many SIM countries to become a member or associate state of the International Bureau of Weights and Measures (BIPM), a treaty organization for weights and measures. This affiliation allows the member and associate states to become signatories to the International Committee of Weights and Measures (CIPM) Mutual Recognition Agreement (MRA). According to the BIPM website:

*"MRA is a response to a growing need for an open, transparent and comprehensive scheme to give users reliable quantitative information on the comparability of national metrology services and to provide the technical basis for wider agreements negotiated for international trade, commerce and regulatory affairs."*

The increasing number of SIM members signing the MRA, and the need to adhere to the CIPM

-----

*As a former SIM Technical Committee Chair and Technical Advisor to SIM, I would like to extend my thanks and appreciation to Dr. Willie E. May for his leadership as Chair of the SIM Chemical Metrology Workgroup for over ten years and to Ms. Gabriela Massiff, the current Chair, who is continuing to lead the CMWG to accomplish outstanding achievements in chemical metrology. Additionally, to Dr. Claire Saundry, I extend my appreciation for the outstanding work that she has done as the SIM Technical Advisor and the Coordinator for the OAS sponsored and funded Metrology Project for all of SIM's activities.*

MRA's requirements for calibration and measurement capabilities (CMC's) to be entered into the international database, influenced the reorganization of the SIM CMWG. This reorganization established three sub-groups: Subgroup I conducted activities for National Metrology Institutes and/or Designated Institutes that had CMC's in the CIPM MRA Appendix C Database; Subgroup II designed for SIM NMI's with legislated chemical metrology infrastructure and no CMC's in the MRA's Database; and Subgroup III designed to meet the needs of SIM member countries that did not have institutes for Chemical Metrology activities (Dr. May provides a more detailed description of these subgroups in his article in this current issue). This approach taken by the SIM CMWG has helped to intensify Chemical Metrology's impact in the Americas on the environment, the quality of life, and international trade in each country by focusing on the chemical measurement problems associated with each area.

In summary, SIM's impact through the efforts of the CMWG has made it possible for chemical metrology to be performed in any one SIM country and be verified and accepted internationally.



# METROLOGÍA Y LAS MEDICIONES EN QUÍMICA, ESFUERZOS QUE MERECELEN CELEBRARSE

En el día Mundial de la Metrología, 20 de Mayo 2011.

Jessica CHAVARRÍA

LACOMET, Costa Rica, [jchavarría@lacommet.go.cr](mailto:jchavarría@lacommet.go.cr)

## Resumen

Este Día Mundial de la Metrología 2011, fue dedicado a las mediciones en química, como parte de celebración del Año Internacional de la Química. El Laboratorio Costarricense de Metrología, LACOMET, se ha incorporado a conmemorar esta fecha, rindiendo una reseña a todas las actividades que se han realizado a través del tiempo en Costa Rica, con el fin de promover y fundamentar una estructura metrológica nacional fuerte, que sea el respaldo de mediciones tanto físicas como químicas, que sirvan de apoyo al sector productivo y que ubiquen a LACOMET como un actor principal en el desarrollo de mecanismos de evaluación de la conformidad y mejora de bienes y servicios.

Para un químico, especialmente analítico, el conocer la cantidad "exacta" de reactivo o de producto formulado, luego de una reacción, es una acción casi involuntaria. Es necesario conocer todas las variables del proceso y las cantidades de lo que se mezcla y se obtiene, tanto a pequeña como a gran escala, principalmente cuando se desea escalonar la reacción del tubo de ensayo al reactor, en un proceso de producción. Probablemente, un químico cuántico, orgánico o inorgánico, requieran de alguna u otra forma medir señales con diferentes técnicas instrumentales para obtener valores que les permitan diferenciar la identidad y simetría de una molécula o distinguir un compuesto de entre numerosas formas posibles, con una misma fórmula molecular.

Y, ¿Cómo relacionamos la metrología con estas actividades que para nosotros parecieran realizarse "por inercia", como decimos en Costa Rica?; ¿Cómo encontrarle sentido a la incertidumbre de la medición o al error máximo permitido?. Pues las componentes metrológicas se encuentran implícitas en muchas actividades en las que está inmersa la química; cientos de compuestos deben ser medidos; concentraciones de los mismos podrían ser detectadas y cuantificadas, el establecimiento de metodologías primarias de medición para realizar la unidad de cantidad de materia y sus derivadas, son en esencia, metrología aplicada a la química. Los campos de impacto son numerosos, desde el análisis de alimentos y productos farmacéuticos, la protección del medio ambiente, el desarrollo e innovación de materiales a nivel de nanotecnología, los combustibles, las fuentes de energía renovables, la salud humana en general y

muchos otros en los que las mediciones tienen un papel protagónico.

En el Día Mundial de la Metrología, quisiera resaltar el esfuerzo del Buró Internacional de Pesas y Medidas, al dedicarle un año entero a las mediciones en química, como plataforma para que muchos científicos se sientan involucrados con la metrología y sus impactos en la vida cotidiana. Todo esto en armonía con la comunidad científica mundial en el marco de la celebración del Año Internacional de la Química, en el que se cumplen 100 años después de que Marie Curie se convirtiera en la primera mujer en ganar el Premio Nobel de Química.

## La Metrología Química en Costa Rica.

Nuestro país se encuentra en un proceso de desarrollo en todas las áreas que involucran a la metrología. Los organismos nacionales han tratado de cubrir las demandas de exactitud y trazabilidad en magnitudes, en su mayoría físicas. LACOMET se encuentra en una etapa de crecimiento y mejora con lo cual se pretende lograr el reconocimiento internacional en mediciones de magnitudes básicas y derivadas del Sistema Internacional de Unidades. Pero, como sabemos, son cientos de magnitudes y miles de mensurandos que podemos investigar. Las cantidades en química son tantas o más, como compuestos en la naturaleza, por lo que el reto se vuelve aún mayor. Existe la disposición de muchos actores en esta cadena: laboratorios de calibración, laboratorios de ensayo, organismos de evaluación de la conformidad, autoridades de protección del consumidor, entidades académicas y de investigación y ciudadanos en general para incorporarse a esta

nueva era de las mediciones. El proceso de sensibilización ha tardado muchos años, pero apenas estamos empezando a obtener resultados en cuanto a la conciencia metrológica. Sin embargo, conocedores de esta debilidad, es que debemos ser más perseverantes y lograr ser líderes en nuestra región. El LACOMET está uniendo esfuerzos con miras a desarrollar la red metrológica de química, que permita dar soporte a la confiabilidad de las mediciones que están intrínsecamente relacionadas con la metrología y el área de química.

Alcanzar mediciones consistentes, reproducibles y exactas; establecer patrones, métodos y normas, cuando de métodos químicos se trata, es materia en la que hay que trabajar. La elaboración de materiales de referencia que le permitan al usuario validar sus métodos de ensayo en el laboratorio, controlar la calidad de sus materias primas, establecer criterios de aceptación para sus procesos y demostrar competencia técnica para realizar una medición química, son puntos clave que debemos sustentar. La implementación de rondas de comparación, sujetas a las necesidades del país, con miras a cumplir requisitos de calidad en los mercados internos y externos es otro reto por atender. Se han realizado esfuerzos dirigidos a colaborar con el Sistema Nacional para la Calidad, pero estamos conscientes de que es necesario mejorar la infraestructura en cuanto a mediciones químicas que comprenden otras áreas de mayor desarrollo tecnológico e innovación. El LACOMET está liderando

procesos de coordinación con la colaboración de entes nacionales e internacionales, con el fin de promover y difundir la metrología desde un nivel educativo básico, hasta lograr tener las plataformas tecnológicas que nos lleven más allá como país.

En el Día Mundial de la Metrología, contar con un resumen de todos estos esfuerzos que, individuales o grupales, están teniendo un impacto significativo en nuestros sectores académicos y productivos, es de merecida celebración. Pero es necesario establecer un futuro basado en los procesos críticos y de impacto en la economía nacional, que permitan al país figurar como una nación en la que los requerimientos de calidad sean claros y se puedan evaluar. Necesitamos reconocimiento internacional y con esto ser un soporte técnico a los productores, para ser suficientemente competentes los mercados crecientes y sufragar las exigencias de la globalización.

Compartimos con todos nuestros aliados un año más de celebración del Día Mundial de la Metrología y a su vez, los retamos a ser críticos, a mostrar opciones de mejora que nos permitan sobresalir en medio de la comunidad científica, no sin antes agradecer todo el proceso de acompañamiento en que se han hecho presentes, formando parte de la función principal del Laboratorio Nacional de Metrología como lo es: difundir y fundamentar la estructura metrológica nacional, teniendo en cuenta que la metrología debe ser una herramienta para la mejora y un soporte para la competitividad.

# HISTORY AND OVERVIEW OF THE SIM CHEMICAL METROLOGY WORKING GROUP

*Willie E. May and Reenie M. Parris  
U. S. National Institute of Standards and Technology*

**Abstract:** Measurements to assess the chemical composition of a material or to determine the amount of a particular substance in a material are critical in providing information needed to assure equity in trade; to assess and improve public health, safety, and the environment; and to monitor and enhance industry's products and services. Chemical metrology is very complex, requiring substantial resources and efforts to support the acceptability and reliability of chemical measurement results that impact such a broad range of applications.

Within the Interamerican Metrology System (SIM), part of an international framework for provision of an open, transparent and comprehensive scheme to provide reliable quantitative information on the comparability of national metrology services, the SIM Chemical Metrology Working Group (CMWG) is responsible for activities in support of chemical metrology. The 15-year history of the SIM CMWG, its evolving goals and activities, and current status are briefly described.

**Key words:** metrology, chemical measurements, SIM, CCQM

## 1. INTRODUCTION

Measurements to assess the chemical composition of a material or to determine the amount of a particular substance in a material are critical in providing information needed to assure equity in trade; to assess and improve public health, safety, and the environment; and to monitor and enhance industry's products and services. Essential and crucial chemical measurements are required in most areas of a nation's economy including healthcare, food and nutrition, agriculture, environmental technologies, chemical and materials, instrumentation, electronics, forensics, energy, and transportation sectors. This "chemical measurement universe" is very broad and diverse -- encompassing an enormous number of substances in a wide variety of materials over a large mass fraction range. For metrology in chemistry, the task is to determine the quantity of a specific chemical entity and not merely an "amount of substance".

The Chemical Metrology Working Group (CMWG) is one of 11 Metrology Working Groups within SIM. Currently, the CMWG meets twice a year with plenary sessions and meetings of the CMWG subgroups. Willie E. May (NIST, US) was the WG Chair from its beginnings until May 2010 when Gabriela Massiff (CMQ, Chile) accepted the role. Activities of the SIM Chemical Metrology Working Group include:

- Chemical Metrology Awareness and Strategic Planning Seminars

- Comparison Studies
- Workshops and Training Activities for building capacity, facilitating improved capabilities in chemical metrology and the dissemination of measurement services recognized within the Americas, and throughout the world, all within the scope of and participation in the CCQM and the CIPM Mutual Recognition Arrangement.

Currently,

- ~20 countries/economies participate in SIM CMWG meetings;
- ~15 NMI's or their designated labs are participants in SIM intercomparison studies (up from 3 in 2002);
- Six SIM countries are now participating in CCQM meetings and activities –up from three (Canada, Mexico, and the US) in 2002–;
- NMIs from six countries (Argentina, Brazil, Canada, Chile, Mexico, and U.S.) have internationally accepted chemistry calibration and measurement capabilities (CMCs) published in the BIPM Key Comparison Database.

The SIM CMWG celebrated its tenth anniversary in 2007 via a "Chemical Metrology within the Americas" Symposium, poster session and reception in Ottawa, Canada prior to the SIM meeting.

Table 1. Chemical Measurement Proficiency Studies conducted from 1999 to 2002. The comparison ID is shown in the first column. The coordinator NMI is indicated in the fourth column.

ID	Title	Study Period	Study Coord.
SIM.8.P1	Chlorinated Pesticides in Organic Solvent	1999-2000	NIST
SIM.8-P1.2	Chlorinated Pesticides in Organic Solvent	2001-2002	NIST
SIM.8.P2	Trace Metals in Drinking Water	1999-2000	NIST NRC
SIM.8.P3	Automotive Exhaust Emissions	1999-2000	NIST
SIM.8.P4	pH (4-8)	2000-2001	NIST
SIM.8.P5	Vitamins and Minerals in Infant Formula	1999-2000	NIST
SIM.8.P5.2	Vitamins, Minerals, and Fatty Acids in Milk Powder	2001-2002	NIST CENAM
SIM.8.P6	UV/Visible Spectrophotometry Wavelength Standard (Holmium oxide)	2000-2002	NIST
SIM.8.P7	Pesticides in Food	2001-2002	NIST
SIM.8.P8	Natural Gas (composition and caloric value)	2001-2002	NIST
SIM.8.S1	NIST-CENAM Automotive Emissions Bilateral	2001	NIST

## 2. EARLY YEARS

The Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry (CCQM) was established by the International Committee for Weights and Measures (CIPM) in 1993 and had its first meeting in 1995. During that same time period, the first formal activity within SIM in the area of chemical metrology was the establishment of a Subcommittee on Chemical Metrology in the subregion NORAMET that held its first meeting in May 1995 with participants from CENAM, NIST, and NRC-Canada. In September 1997 at the SIM

General Meeting in Queretaro (CENAM), the First Interamerican Workshop in Chemistry was held. Then, in November 1997, as part of the “1st Metrochem” held in Rio de Janeiro, a strategy was developed and initiated for SIM activities in support of chemical metrology. The 1999 establishment of the CIPM Mutual Recognition Arrangement for national measurement standards and calibration and measurement certificates issued by NMIs (CIPM MRA) included roles for the CIPM and its Consultative Committees as well as regional metrology organizations as SIM in its provision of an open, transparent and comprehensive scheme to provide reliable quantitative information on the comparability of national metrology services.

In this first stage, the SIM Chemical Metrology Working Group focused on the provision of training and capability assessment rather than participation in MRA-driven Key and Supplemental Comparisons.

Activities included:

- Outreach and Awareness Activities within the ANDIMET, CAMET, CARIMET and SURAMET

Subregions;

- Chemical Measurement Proficiency Assessment Comparison Studies;
- Training in CMC preparation and review.

## 3. MID-COURSE CHANGES LEAD TO INCREASED PARTICIPATION

By 2002, the need for changes and additions to the SIM CMWG suite of activities was recognized. In a November 2002 meeting with 21 of 34 SIM countries represented, new priorities and additional activities were included to better promote improvement of capabilities.

Since 2003, a cooperative program between OAS/SIM and the German Government with technical coordination by NIST, CENAM, NRC, and PTB have provided:

- Chemical Metrology Awareness Seminars,
  - Proficiency Assessment Comparison Studies,
  - Follow-Up Workshops and Training Activities,
  - Follow-On Intercomparisons to Assess Improvement,
  - Training in CMC preparation and review,
- to build capacity and facilitate increased participation in CIPM MRA-related activities by countries within the Americas.

The SIM Chemical Metrology Awareness Seminars typically include:

Plenary Lectures

- Chemical Metrology and Its Impact on Trade and Quality of Life
- Current Worldwide Infrastructure for Facilitating Chemical Measurement Traceability/Comparability

Lectures Concerning Subregional Needs

- Health/Clinical Diagnostics
- Environmental Quality
- Food Safety and Nutrition
- Trade, etc.

Table 2. SIM CMWG “Phase-II Studies” 2003-2005. The coordinator NMI is indicated in the fourth column.

Study ID	Study Name	Study Period	Study Coord.
SIM.8.10P	Trace Elements in Water	2003	NRC
SIM.8.10P1	Trace Elements in Water Subsequent	2004	NRC
SIM.8.11P	pH	2003	CENAM
SIM.8.11P1	pH Subsequent	2005	CENAM
SIM.8.12P	Automotive Exhaust Emissions	2003	NIST
SIM.8.13Pa	Cholesterol in Serum	2003	NIST
SIM.8.13Pa1	Serum Subsequent	2005	NIST
SIM.8.14P	Ethanol in Aqueous Matrix	2003	NIST
SIM.8.14P1	Ethanol in Aqueous Matrix Subsequent	2004	NIST
SIM.8.15P	Water Quality: Electrolytic Conductivity	2005	CENAM
SIM.8.16P	Toxic Metals in Sea Food	2005	CCHEN/ NIST

#### 4. FURTHER CHANGES IMPLEMENTED TO MORE EFFECTIVELY SUPPORT CHEMICAL METROLOGY WITHIN THE VERY DIVERSE AMERICAS

In 2007, recognizing the wide range of existence/status of formal chemical metrology programs and the resulting difference in needs and expectations that participating SIM countries have for the CMWG, the SIM CMWG organized itself into three needs-based subgroups to more effectively support chemical metrology within the very diverse Americas.

CMWG Subgroup – I

•NMI and/or other DI that currently have Chemistry CMC’s published in CIPM MRA Appendix C.

- ✓ Key and Supplementary Comparison Studies to support CMC’s.

CMWG Subgroup – II

•Economies that have existing mandate for chemical metrology infrastructure, but currently have no CMC’s published in CIPM MRA Appendix C.

- ✓ Awareness seminars: Differences in expectations of NMI-like activities and those of a testing laboratory.
- ✓ Workshops on CMC’s Preparation and Review.
- ✓ Key, Supplementary, and Subsequent studies to underpin CMC’s to be proposed.
- ✓ Measurement Proficiency Assessment studies.

CMWG Subgroup - III

•No current NMI (central or distributed) for Chemical metrology activities.

- ✓ Assessment seminars.
- ✓ Assistance on framing arguments for obtaining sustainable government support.
- ✓ Assistance for conducting Needs Assessments with relevant customer sectors.

Figure 1. Characteristics and focus of activities within each CMWG Subgroup.

The current subgroup chairs are:

CMWG Subgroup I: Yoshito Mitani, Mexico.

CMWG Subgroup II: Mónica Gualotuña, Ecuador.

CMWG Subgroup III: Saira Knox, Trinidad and Tobago.

#### 5. EXAMPLES OF RECENT SIM CMWG ACTIVITIES

##### 5.1 Meetings

The CMWG continues to hold two meetings per year and varies the sites of these meetings



among the subregions and adjacent to SIM General Assembly meetings when scheduling permits. In 2009, the SIM Chemical Metrology Working Group held events 2 November and 5-6 November 2009 in Rio de Janeiro, Brazil. These SIM events were held adjacent in time to the CCQM Working Group meetings held in Rio to facilitate SIM members in the chemical metrology area to attend the CCQM meetings as it was the first time all the CCQM WGs met in South America. The meeting was attended by thirty-two SIM members representing twelve Economies, two Guests from AFRIMETS, one from APMP and CCQM President Robert Kaarls.

Members of the SIM CMWG are sharing their experiences and “lessons learned” in achieving support for and establishing a formal program in chemical metrology. In addition to regular sessions and discussions, the August 2010 Meeting included presentations to inform as to differing modes a country can use to establishing a program in chemical metrology, such as by an NMI or by Official Designation of a non-NMI institute to carry out a country’s metrological responsibilities in a specified scope. These presentations included:

- Role of an NMI at the national and international level. What are the initial activities to be developed? , NIST
- Different international experiences in launching a Centre for Chemical Metrology
  - The Mexican experience, CENAM
  - The Brazilian experience, INMETRO
  - The Chilean experience, CMQ

Following these, a representative of each country made a presentation on the current status of a program of chemical metrology in their country.

### 5.2 SIM Senior Policy Makers’ Dialogue Forum

In November 2009, a SIM Senior Policy Makers’ Dialogue Forum, sponsored by NIST, was held. The purpose of this Forum was to provide a venue for dialogue among policy officials and national decision-makers within the Americas regarding the need and value of investing in national programs in chemical metrology to support:

- International Trade
- Food Safety and Nutrition
- Sustainable Energy
- Healthcare Decision-Making
- Consumer Protection
- Sustainable Economy

Invitations for participation in this “Dialogue Forum” were extended to NMI Directors and a Government Official with policy-making authority and decision-making responsibility for metrology portfolios for economies within the ANDIMET, CAMET and SURAMET subregions of SIM that do not currently have government-supported programs in Chemical Metrology. A second such Forum is being planned for economies within the CARIMET subregion.

The Forum kicked off with an evening Reception at Hotel Windsor Barra where Dr. Hratch Semerjian, Director of the U.S. Council for Chemical Research gave a Keynote address entitled “Chemical Metrology: What it is and Why You Should Invest in it”. This keynote address was followed by a Poster Session whose theme was: “A National Program in Chemical Metrology: Why It’s Needed and What are the Expected Impacts”. Several Countries / Economies that currently have active “Metrology in Chemistry” programs.

The next day, the program featured presentations and a Roundtable Discussion moderated by Willie E. May, Chair, SIM Chemical Metrology Working Group focused on “Chemical Metrology and Its Impact on Industry and Quality of Life” Testimonials and Dialogue regarding the rationale for and return on investment from National programs in Chemical Metrology were discussed by:

Name	Position	Country
João Jornada	President, Inmetro	Brazil
Gabriela Massiff	Director, Fundacionchile CMQ	Chile
Yoshito Mitani	Director for Materials Metrology, CENAM	Mexico
Wynand Louw	Acting CEO, NMISA	South Africa
Chainarong Cherdchu	Director for Chemical Metrology and Biometry, NIMT	Thailand
Robert Kaarls	CIPM Secretary and CCQM President	

### 5.3 SIM Key and Supplementary Studies in the Chemical Metrology Area:

The SIM CMWG conducted more than 20 pilot capability assessment studies and one bilateral Supplemental Study in its first 10 years. Following the WG's realignment into subgroups with activities focusing on the varied needs of these three groups, the CMWG's first Key Comparison Study for inclusion in the CIPM MRA Key Comparison Database has been conducted. In the area of chemical metrology, SIM CMWG now has three studies for inclusion in the CIPM MRA Key Comparison Database:

- SIM.QM-S1 Analysis of ten binary mixtures of CO, CO<sub>2</sub>, NO, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in N<sub>2</sub>  
Bilateral between NIST and CENAM  
Coordinator: NIST (US)  
Time Period: 2004

- SIM.QM-K1 Ethanol in Aqueous Matrix  
Provides a linkage to CCQM-K27, Ethanol in Aqueous Matrix  
Coordinator: Inmetro (Brazil)  
Time Period: 2009
- SIM-QM-S2 Supplemental Comparison:  
"Determination of Trace Elements (Cd, Ni, Pb, and Ca) in Drinking Water"  
Coordinator: NRC-INMS (Canada)  
Time Period: 2010-2011.

To obtain information about upcoming SIM Chemical Metrology Working Group activities, please contact the SIM CMWG Chair, Gabriela Massif.

-----

*Willie E. May is the NIST Associate Director for Laboratory Programs. He is responsible for oversight and direction of NIST's laboratory programs (~\$700M in FY2011) and is the principal deputy to the NIST Director. NIST's six laboratories include the Physical Measurement Laboratory, Material Measurement Laboratory, Engineering Laboratory, Information Technology Laboratory, the Center for Nanoscale Science and Technology, and the NIST Center for Neutron Research.*

*Prior to his current position, Dr. May served as Director of the Material Measurement Laboratory, which serves as the Nation's reference laboratory for measurements in the chemical, biological, and materials sciences through activities ranging from fundamental research in the composition, structure, and properties of industrial, biological and environmental materials and processes, to the development and dissemination of certified reference materials, critically evaluated data, and other measurement quality assurance programs.*

**WEM:** On a personal note, it has been my privilege to lead the SIM Chemical Metrology Working Group for over ten years and to work with the SIM community in this area. We witnessed a great deal of progress since the first formal activities in the level of participation, the establishment of new programs in chemical metrology, the growth and improvement of existing programs and capabilities, and major steps towards international recognition of chemical metrology programs in the Americas. Here's to the next 15 years!

*Reenie M. Parris is a science advisor at NIST, assisting management and participating in areas including chemical metrology, NIST international activities in CCQM and SIM CMWG, quality systems as well as planning and provision of descriptions/summaries of relevant NIST program activities.*

*As a research chemist, in earlier stages of her 33-years at NIST, she coordinated/contributed to the certification of over 30 certified reference materials for organic constituents.*

# PRIMARY STANDARDS GAS MIXTURES DEVELOPED AT BRAZILIAN INSTITUTE OF METROLOGY

*Cristiane Rodrigues Augusto\*, Andreia de Lima Fioravante, Claudia Cipriano Ribeiro, Elizandra Cananéa de Sá Elias, Denise Cristine Gonçalves Sobrinho, Ronaldo Garcia Reis, Suellen Cristina Sales Pereira de Sousa, Fátima Araujo Fagundes, Caroline Vitória Xavier Soares, Valnei Smarçaro da Cunha*

*Laboratório de Análise de Gases - LABAG  
Divisão de Metrologia Química - Dquim  
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial – Dimci/Inmetro  
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO  
Rua Nossa Senhora das Graças, 50, Prédio 4, Xerém – RJ - CEP 25250-020  
Tel: +55 (21) 2679-9243 - Fax: +55 (21) 2679-9069 - \*craugusto@inmetro.gov.br*

**Abstract:** *The Laboratory of Gas Analysis (LABAG) is an integral part of the Chemical Metrology Division of the Brazilian National Metrology Institute (INMETRO) addresses part of its activities to the study of the traceability transference to secondary standards using Primary Reference Gas Mixtures - PRM and also to start the production of these PRMs in Brazil. The objective of this work is to present the activities that are being undertaken in gas metrology in Brazil, focusing the preparation of some PRMs by gravimetric method.*

## 1. INTRODUCTION

In recent years the necessity concerning trustworthy and accurate analysis of gas composition has significantly increased, impacting in several different sectors, like economic, environmental, legislative and health care ones. Analytical methods for the determination of gas mixture composition from industrial and automotive emissions, for instance, require international standards comparison. Primary methods are essential to the realization of the SI units and, therefore, are indispensable for establishing traceability of measurements. Nevertheless, in Brazil there is still a lack of production of Certified Reference Material of gas, known as Primary Reference Gas Mixtures (PRMs), what leads to imports of these special gas mixtures.

The Laboratory of Gas Analysis (LABAG) integrates the Chemical Metrology Division of INMETRO/BRAZIL. It acts in the development of analytical methodologies for gas mixtures calibration process, and started the production of these PRMs in Brazil. Its mission is to establish a system that guarantees and promotes the traceability to the international system of the gaseous chemical measurements, in order to support the industrial development of the technological and scientific centers of Brazil.

In the year 2000, the Brazilian NMI started its activities in the field of Metrology in Chemistry. The work in gas analysis was one of the first areas to work on and in the past years the group followed a step-by-step approach to implement facilities for the analysis and preparation of gravimetric reference material of gas mixtures, known as Primary Standard Gas Mixtures (PSMs).

Nowadays, LABAG is producing binary and multicomponent mixtures of automotive emission standards, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), and propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) in nitrogen, and methane (CH<sub>4</sub>) in synthetic air. Afterwards, it intends to produce also standards, such as ethanol for breath analysis and natural gas. The main objectives of the Laboratory of Gases of INMETRO are the production, dissemination, maintenance and development of the national primary standards. This work presents LABAG's infrastructure that supports the activities in development in gas metrology in Brazil.

## 2. LABAG'S RESEARCH LINE

Traceability establishment in analysis related to quality control of air, natural gas and ethanol in nitrogen mixtures used to calibration and verification of breath analyzers and, in gas chromatography and infrared spectrometric techniques researching, focusing in the determination and quantification of

different matrices in gas state and in the gravimetric preparation of gravimetric gas mixtures standards (PSMs), in order to make Certified Reference Material (PRMs) available.

### 3. THE GRAVIMETRIC PREPARATION OF PRIMARY STANDARDS GAS MIXTURES (PSM) AND THE DEVELOPMENT OF PRIMARY REFERENCE GAS MIXTURES (PRM)

Excellency in gas metrology is only found at some National Metrology Institutes (NMIs). In order to begin the gravimetry production in Brazil, it was necessary to establish agreements with other NMIs, as well as, evaluating the Brazilian potential demands, identifying the impediments in national industry and establishing the priority activities for the development of Primary Standards Mixture – PSM. After the production, characterization, stability study and, finally, certification of the PSMs, it's possible to supply the demanded Primary Reference Gas Mixture – PRMs, or certified reference gas material.

#### 3.1. Primary Reference Material

The use of reference material is an important tool in the implementation of various aspects of measuring quality. Considering that most of measuring techniques in use are based on relative measurements, it has to be recognized that calibration is a very important step in proper analytical procedures, and appropriate reference materials (RM) are necessary to accomplish it. Besides equipment calibration and validation of analytical procedures, RM is a useful tool for periodic control of laboratory performance (proficiency estimate) and also for determining the repeatability and the uncertainty of measurements.

According to the ISO definition [1], a RM is a substance that has one or more features that are homogenous and well described, so that they can be used for calibrating a measuring device, validating a measuring method or determining chosen parameters of the materials. A RM can be either a pure substance or a mixture of components, and it may be solid, liquid or gaseous. A certified reference material (CRM) is a material that is accompanied by a certificate.

One or more parameters of a CRM has been determined and confirmed according to the procedure that ensures proper referencing to the measuring unit used for the determination of a given parameter. To each certified parameter an uncertainty should be assigned at a given confidence level. The applicability of a procedure for a precise determination of the material parameters has to be confirmed several

times and each time accepted independently. Certificates are issued by recognized bodies.

Without a doubt, preparation of proper RM used for analyzing gaseous samples is particularly difficult; so much attention has been paid to research on the development of new techniques for preparing gaseous standard mixtures.

#### 3.2. Gravimetric Method – The development of PSM

These primary mixtures or calibration material are prepared to the highest level of precision by gravimetric method, based on the described concepts of the International Organization for Standardization ISO 6142:2001 [2]. The primary standard gas mixture –PSM– is prepared gravimetrically from LABAG by weighing stable gases or volatile liquids into high-pressure cylinders, as described in the Figure 1 below. The uncertainty of the amount fractions of the components in such standards is limited by a combination of the uncertainty in the weighing process together with the uncertainty related to the purities of the gases and their molecular weights.

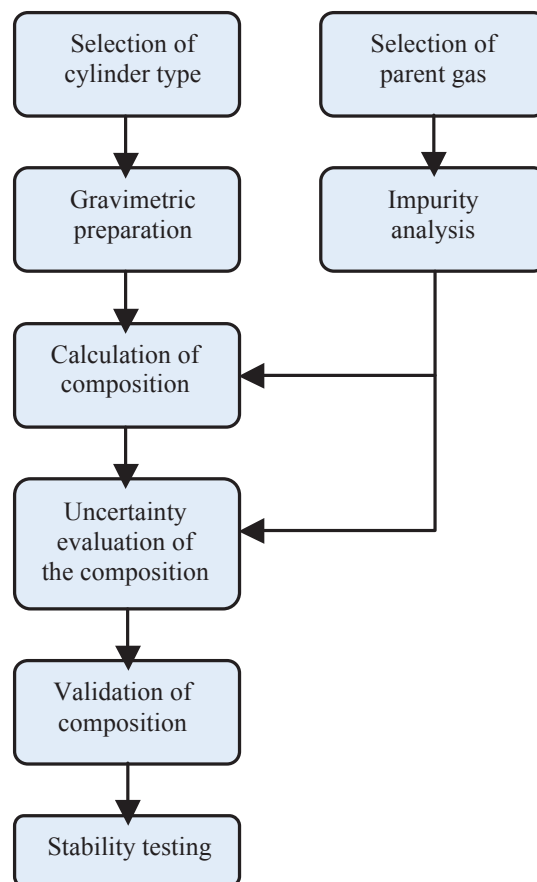


Figure 1 – Flowchart of primary reference gas mixture production

LABAG prepares primary standard gas mixtures by gravimetric addition of each component, using a turbomolecular vacuum pump, filling station with electronically polishing pipes, valves and manometers, and a mass comparator balance.

- analytical method;
- certification range;
- measurement conditions;
- number and sequence of measurements.

The traceability of the composition of the gas mixture to the SI is guaranteed by the use of calibrated instrumentation, as well as, calibrated masses and tracked to a national standard, used in a mass comparator, when it was intended to get the mass of the gaseous component added to the cylinder.

LABAG has gas chromatography equipments and non-dispersive infrared analyzers to verify the composition of the gaseous mixtures and the uncertainties of the samples are calculated according to ISO 6143, using the software B\_LEAST. The combined uncertainty was multiplied by a coverage factor of 2 with a confidence interval of 95%.

### 3.3. Mixtures Certification – The development of the PRMs

The uncertainty budget is estimated based on the methodology described by the International Organization for Standardization, ISO 6143:2001 [3]. This method consists in determining the composition of a gaseous mixture by comparing to other reference mixtures.

Considering the gas area demand, LABAG is developing certified reference material (PRM) of automotive emission standards, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), and propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) in nitrogen, and methane (CH<sub>4</sub>) in synthetic air, such as described on the Table 1 below. Afterwards, in a near future, LABAG also intends to start the production of ethanol in nitrogen mixtures and some multi component patterns, such as natural gas.

In order to establish a relation between the reply of the equipment and the composition of the series of certification mixtures, it must be considered the following aspects:

Table 1. Ranges of LABAG's Certified Reference Mixture (CRM)

Category	Measurand (quantity: amount of substance fraction)		Matrix	Dissemination range of measurement capability	Range of Expanded Uncertainty (k=2, 95%)	Measurement Technique
	Analyte	Unit				
<i>Environment</i>	Automotive Emission <sup>1</sup>		N <sub>2</sub>			
	CO	cmol/mol		0,1- 10,0	1,0 – 1,0	GC TCD <sup>2</sup> / NDIR <sup>3</sup>
	CO <sub>2</sub>	cmol/mol		0,5 – 15,0	0,75 – 0,75	GC TCD / NDIR
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	μmol/mol	200 - 3500	0,5 – 0,5	GC FID <sup>4</sup> / NDIR	
	CO	μmol/mol	N <sub>2</sub>	1 - 100	3 - 2	GC TCD / NDIR
	CH <sub>4</sub>	μmol/mol	Synt. Air	50 - 500	2 – 1	GC FID (with methanizer)
<i>Forensic</i>	Ethanol	μmol/mol	N <sub>2</sub>	50 - 500	UNDER DEVELOPMENT	
<i>Energy</i>	Natural Gas	cmol/mol	CH <sub>4</sub>	diverse	UNDER DEVELOPMENT	

<sup>1</sup> multicomponent mixture of CO, CO<sub>2</sub> and Propane  
<sup>2</sup> gas chromatography with thermal conductivity detector  
<sup>3</sup> non dispersive infra-red  
<sup>4</sup> gas chromatography with flame ionization detector



#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

Recently, in 2010, LABAG participated, along with several recognized expert NMIs, in Inmetro first key-comparison regarding the production of primary standard gas mixture – Euramet 1113 [5]. This comparison aimed to produce an environment multicomponent primary mixture automotive emission in nitrogen, which analyte components are carbon monoxide, carbon dioxide and propane. The coordinator NMI was VSL.

The laboratories were requested to prepare an automotive mixture with the following nominal composition 20 mmol/mol carbon monoxide, 120 mmol/mol carbon dioxide, and 1000 µmol/mol propane in nitrogen. The calculation of the gas composition and associated uncertainty evaluation should be done in accordance to ISO 6142 [2] and ISO GUIDE 34 [4].

The submitted reference gas mixtures were measured three times against 07 (seven) VSL PRMs on three different days. The mixture was verified on GC Varian using TCD (for CO, CO<sub>2</sub>) and FID (for propane) detectors. The reference values for the amount-of-substance fractions are obtained by interpolation using the calibration curve. Data were

subjected to the B\_LEAST program (weighted least square regression). The model selected to fit the data acquired was the quadratic function.

A degree of equivalence is defined as the difference of a measurement result with respect to the key comparison reference value (KCRV) and its associated uncertainty [6, 7]

$$d_i = x_i - x_{KCRV} \quad (1)$$

In this key comparison, the KCRV was defined as for each component in each mixture.

$$x_{KCRV} = x_0 \quad (2)$$

The uncertainty of the degree-of-equivalence is given by:

$$u(d_i) = \sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{KCRV})} \quad (3)$$

The capabilities for the preparation and measurement of certified reference materials of carbon monoxide, carbon dioxide, and propane in nitrogen have been assessed in this Key Comparison. The Table 2 presents Inmetro's results on this comparison.

Table 2 . Inmetro's results on Euramet 1113

Mixture	$x_i$ (mmol/mol)	$u(x_i)$ (mmol/mol)	$x_{KCRV}$ (mmol/mol)	$u(x_{KCRV})$ (mmol/mol)	$d_i$	$u(d_i)$
CO	19.97	0.055	19.9850	0.0051	-0.015	0.055
CO <sub>2</sub>	120.07	0.26	120.060	0.039	0.010	0.260
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1001.3	2.87	1001.14	0.45	0.16	2.87

#### 5. CONCLUSIONS

Considering the results presented on the draft A from Euramet 1113 comparison, it is concluded that INMETRO'S capability of gravimetric prepare a primary standard mixture is satisfactory. However more complex studies are necessary and they are already in progress. Such studies will make it possible to identify the contribution of the stability to the uncertainty of the produced primary gas standards. It is expected that future activities on key-comparisons on gas analysis will further improve the harmonization of measurement methods and the reduction of

measurement uncertainty from LABAG. All these contributions aims to put Inmetro in the selected group of gas standards producers, and disseminate the traceability among the society.

#### 6. REFERENCES

- [1] ISO Guide 30: 1992, Terms and definitions used in connection with reference materials
- [2] ISO 6142:2001 – Gas Analysis – Preparation of calibration gas mixtures – gravimetric method

[3] ISO 6143:2001 - Gas Analysis - Comparison methods for determination and checking the composition of calibration gas mixtures

[4] ISO Guide 34:2009, General requirements for the competence of reference material producers, 2009.

[5] Draft A Report Euramet 1113 – Key comparison automotive gas mixtures, 2011.

[6] Cox M.G., “The evaluation of key comparison data: An introduction”, Metrologia 39 (2002), pp. 587-588.

[7] Cox M.G., “The evaluation of key comparison data”, Metrologia 39 (2002), pp. 589-595

# CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF BIOETHANOL FROM SUGAR CANE DEVELOPED BY THE BRAZILIAN INSTITUTE OF METROLOGY

*Valnei S. Cunha<sup>1</sup>, Janaína M. Rodrigues<sup>1</sup>, Eliane C. P. Rego<sup>1</sup>, Viviane F. Silva<sup>1</sup>, Fabiano B. Gonzaga<sup>1</sup>, Mary A. Gonçalves<sup>1</sup>, Isabel C. S. Fraga<sup>1</sup>, Carla M. Ribeiro<sup>1</sup>, Sidney P. Sobral<sup>1</sup>, Júlio C. Dias<sup>1</sup>, Paulo P. Borges<sup>1</sup>, Rodrigo C. Sena<sup>1</sup>, Lindomar A. Reis<sup>1</sup>, Márcia S. Rocha<sup>1</sup>, Renata S. Silva<sup>1</sup>, Dalni Malta E. S. Filho<sup>2</sup>, Thales de P. Barbosa<sup>2</sup>, José R. R. Siqueira<sup>2</sup>, José J. S. Junior<sup>2</sup>*

National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality–INMETRO

<sup>1</sup>Chemical Metrology Division–Dquim (vscunha@inmetro.gov.br)

<sup>2</sup>Mechanical Metrology Division–Dimec (jrsiqueira@inmetro.gov.br)

Av. Nossa Senhora da Graças 50, Prédio 4, 25250–020 Xerém, Duque de Caxias, RJ, Brazil

**Abstract:** Production of ethanol in Brazil is entirely based on sugar cane, which started in the 1970s, peaked in the 1980s, and then declined when international fossil oil prices fell, increasing rapidly again in the beginning of the 21<sup>st</sup> century. The necessity of developing a bioethanol certified reference material (CRM) has been demanded by ethanol producers for a long time. Since the specific parameters for bioethanol can be measured with metrological traceability and reliability, quality can be assured and a CRM can be produced, improving the quality of the product, as well as making it acceptable by the international trade. Since 2005, the Brazilian Institute of Metrology (INMETRO) has been studying the different parameters established in the specifications for bioethanol by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). This work aims to present the certification of eleven parameters for a reference material, with studies of homogeneity, stability (short-term and long-term) and characterization of the bioethanol batch, proposing a shelf life for this CRM of two years.

**Keywords:** bioethanol, sugar cane, certified reference material

## 1. INTRODUCTION

Biofuels constitute a viable alternative in relation to petroleum-derived fuels and can be considered as a significant energy source of the future. The participation of biofuels in the energetic matrix depends on a complex array of factors, involving many production aspects (raw material and technology) and the sustainability (social, economic and environmental) of this energy source [1, 2].

The bioethanol plays an important role as source of alternative energy. It is a renewable and less pollutant source, contributing for the economy of the countries that adopt it. It also encourages policies for production and its use as biofuel since it is the main objective of the energetic security, because it varies the matrix and reduces the consumption of petroleum derivate, contributing to the

reduction of environmental impact, as well as minimizing the gas emissions which cause the greenhouse effect and particulate material [3].

In order to guarantee the bioethanol quality and its competitiveness in the international trade market, it is necessary that the analytical measurements of the quality parameters of bioethanol [4] present metrological traceability and reliability which are obtained mainly by the use of certified reference material (CRM).

The relevance of the determination of these parameters is related to the guarantee of the bioethanol quality, in addition to preventing from damage to the fuel system in a vehicle [5]. The parameters pH<sub>e</sub>, total acid number, electrolytic conductivity, water content, chloride and sulphate help to

prevent corrosion in the motor fuel system; the contamination by copper and iron causes polymerization (probably gum formation) in automotive motors; the ethanol content and density refer to the stability and quality of the product, since it affects its calorific power and, in consequence, the motor performance.

The certification process of a reference material (RM) candidate depends on the preparation of the sample, the analytical determination and the material characteristics, when the traceability of the properties values will be written in one certificate, according to ISO Guide 31 [6]. For the certification of a candidate of a CRM, the homogeneity, stability (short-term and long-term) and characterization studies must be carried out [7].

The homogeneity study is necessary in batch certification projects to demonstrate that the batch of bottles (units) is sufficiently homogeneous. Aspects of quality assurance are as important as the determination of the variation between bottles of the remaining batch, which is an uncertainty component to be included in the uncertainty of measurement of the property value of the CRM [6]. Stability study aims to determine the remaining degree of instability of the candidate RM after preparation, or to confirm the stability of the material. The stability study is carried out by simulating the transport and storage conditions, in which the temperature and the time are varied, for both studies of short-term and long-term, respectively. The characterization of a reference material is the process of determining the property values of a reference material, as part of the certification process [7].

After all the certification studies were performed, the values of the measurement uncertainties from homogeneity, characterization and stability studies are combined in order to obtain the uncertainty of the values of the properties encompassed in the CRM.

It is important to emphasize that INMETRO has been studying CRM of bioethanol since 2005. Recently, INMETRO and NIST certified a batch of CRM of bioethanol in partnership. Additionally, INMETRO

participated in the European Project called BIOREMA [8] in order to certify CRMs for bioethanol and biodiesel and coordinate an interlaboratory comparison in the world. In 2010, INMETRO has coordinated an interlaboratory comparison in anhydrous bioethanol for the Project "Standards for the Ethanol of Africa and Latin America" named PEAL, in Portuguese. This Project was aimed to assist in technical qualification the National Metrology Institutes (NMI) and independent quality laboratories, indicated and invited by the NMIs, which are involved with the quality control of biofuels in their respective countries [9].

The objective of this publication is to present the steps needed to develop the CRM of bioethanol from sugar cane developed at Inmetro with the collaboration of NIST and BIOREMA Projects (Figure 1) in order to assure the metrological traceability and reliability in bioethanol measurements for the quality control of the parameters specified in some regional standards such as ABNT, ASTM and EN [10].



Figure 1. Certified reference material of bioethanol from sugar cane.

## 2. EXPERIMENTAL

### *Equipment*

Table 1 shows the equipment used for the certification of each parameter of bioethanol CRM.

### *Materials*

All the solutions were prepared with deionized water provided from Millipore purity system, with the electrolytic conductivity value less than  $0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Table 1. Equipment used for the certification of each parameter of bioethanol CRM.

Parameter	Equipment
Chloride	Ionic bidimensional chromatographic system with pre-concentration and detection system by conductivity suppression
Copper	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICPOES) coupled to ultrasonic nebulizer and a membrane desolvator
Density	Digital density meter
Electrolytic conductivity	Conductivity meter coupled with one cell conductivity with cell constant of 0.090 cm <sup>-1</sup>
Ethanol content	Gas chromatographic with flame ionization detector (GC FID) by on-column injection technique and propanol as internal standard
Iron	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) coupled to ultrasonic nebulizer and a membrane desolvator
pHe	pH meter coupled with pH combined electrode with internal solution 3 M KCl
Sodium	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICPOES) coupled to ultrasonic nebulizer and a membrane desolvator
Sulphate	Ionic bidimensional chromatographic system with pre-concentration and detection system by conductivity suppression
Total acid number	Automatic potentiometric Titrator (Titrand) composed by automatic burettes Dosino 800
Water content	Karl Fischer coulometric titration with the Hydranal coulomat AG solution as reagent

#### *Preparation of the reference material candidate*

A batch of approximately 40 L of the raw material of bioethanol was produced with an ethanol content of 99.5% mass fraction, provided from a Brazilian producer. The bioethanol was bottled in approximately 200 amber glass bottles of 500 mL (for the determination of the total acid number, density, electrolytic conductivity and pHe parameters) and approximately 2000 amber glass ampoules of 10 mL (for the remaining seven parameters, as shown in Table 1). The studies for the certification of these parameters (the property values) for bioethanol samples were performed in accordance with ISO Guides 34 [11] and 35 [7].

#### *Characterization, homogeneity and stability studies*

The characterization studies approach is the best method available for measurements in bioethanol since each parameter is certified in a prepared bath. All the measurements were done in six replicates for each parameter.

The methods used in the characterization study presented metrological traceability with calibrated equipments and the use of a CRM. The uncertainty estimative of each parameter was calculated considering all the contributions that impacted the measurement methods.

The homogeneity study was performed for all parameters and all the measurements were done on the same day, with a storage temperature of 21.0 °C. The statistical test applied was the Analysis of Variance (ANOVA).

The short-term stability study was carried out for five weeks, with a storage temperature of 50.0 °C and the long-term stability study, for 24 months, with a storage temperature of 21.0 °C. Linear regression was the statistical test used for verifying the stability of the bioethanol samples.

### **3. RESULTS**

The certified value is the value which has the highest confidence in its accuracy, in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into



account [12]. The results of certification of all parameters of the bioethanol CRM were presented in Table 2. This table presents the certified values informed of their respective uncertainty value, in accordance with ISO Guide 35 [7].

Table 2. Results of the certified reference material value of parameters of bioethanol.

Parameters	Certified Reference Material Value $\pm U^*$
Density	$(0.79034 \pm 0.00011) \text{ g cm}^{-3}$
Electrolytic conductivity	$(1.02 \pm 0.10) \mu\text{S cm}^{-1}$
Ethanol content	$(99.49 \pm 0.86) \%$ mass fraction
pHe	$(6.15 \pm 0.16)$
Sulphate	$(1.15 \pm 0.06) \text{ mg kg}^{-1}$
Total acid number	$(17.5 \pm 1.7) \text{ mg L}^{-1}$
Water content	$(0.309 \pm 0.010) \%$ w/w

\* $U$  = expanded uncertainty ( $k = 2$ ; 95% confidence level)

The reference values are noncertified values that are estimates of the true value; however, these values do not meet the criteria for certification and are provided with their associated uncertainties, which may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [8,12]. Table 3 shows the results of the reference values of some parameters of the bioethanol reference material.

Table 3. Results of reference value of some parameters of bioethanol.

Parameters	Reference Material Value $\pm U^*$
Chloride	less than $0.10 \text{ mg kg}^{-1}$
Copper	$(3.4 \pm 0.4) \mu\text{g kg}^{-1}$
Iron	$(12.0 \pm 0.9) \mu\text{g kg}^{-1}$
Sodium	$(157 \pm 42) \mu\text{g kg}^{-1}$

\* $U$  = expanded uncertainty ( $k = 2$ ; 95% confidence level)

#### 4. CONCLUSIONS

This work was carried out due to the importance of the bioethanol CRM in the parameters when used in different applications, mainly to guarantee the quality of the results of the measurements and the validation of the methodologies used for these analyses. It was focused mainly on the parameters because of their relevance in biofuel analysis due to their properties which indicate the risk of corrosion. The studies of homogeneity and stability needed for certification of the bioethanol have shown that the batch was homogeneous and stable for a period of 24 months. In addition, the results of characterization were obtained with the use of metrologically traceable methods for this kind of material. Finally, this work can improve the quality of the bioethanol trade, since it is used to inform the relevance of the use of a CRM in order to improve the results of the measurements which present metrological traceability and reliability.

#### 5. REFERENCES

- [1]. Zuurbier, P., Vooren, J. V., Contributions to climate change mitigation and the environment, Wageningen Academic Publishers, p. 20, 2008.
- [2]. Cortez, L. A. B. Stradiotto, N. R., Zanoni, M. A. B., Fraga, I. C. S., Borges, P. P., Sugar cane bioethanol R&D for productivity and sustainability, Ed. Blücher, 4<sup>th</sup> Part, 21, p. 813-828, 2010.
- [3]. Borges, P. P., Fraga, I. C. S., Marques, B. S. R., Dias, J. C., Cunha, V. S., pH measurement in bioethanol by using different electrodes and according to international standards, Journal of ASTM International (JAI), 2010.
- [4]. Resolução ANP nº 36, de 6.12.2005, Anexo: Regulamento Técnico ANP nº 7, 2005.
- [5]. Spitzer, P., Fisicaro, P., Seitz, S., and Champion, R., pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol, Accred. Qual. Assur., Vol. 14, pp. 671-676, 2009.
- [6]. ISO Guide 31:2000, Reference materials – Contents of certificates and labels.

- [7]. ISO Guide 35:2006, Reference materials - General and statistical principles for certification, International Organization for Standardization.
- [8]. Executive Summary from BIOREMA Reference Materials for Biofuel specifications  
<http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/publishable-summary.pdf>, accessed in June, 20<sup>th</sup> 2011.
- [9]. Interlaboratory Comparison in Anhydrous Bioethanol  
<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/Protocol-Bioethanol-PEAAL.pdf>, accessed in June, 20<sup>th</sup> 2011.
- [10]. White paper on internationally compatible biofuel standards. Tripartite task force: Brazil, European Union & United States of America, [http://ec.europa.eu/energy/res/biofuels\\_standards/doc/white\\_paper\\_icbs\\_final.pdf](http://ec.europa.eu/energy/res/biofuels_standards/doc/white_paper_icbs_final.pdf). 31 Dec 2007, accessed in June, 20<sup>th</sup> 2011.
- [11]. ISO Guide 34:2009, General requirements for the competence of reference material.
- [12]. May, W.; Parris, R.; Beck II, C.; Fassett, J.; Greenberg, R.; Guenther, F.; Kramer, G.; Wise, S.; Gills, T.; Colbert, J.; Gettings, R.; Mac Donald, B.; Definition of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements; NIST Special Publication 260-136, 2000; available at...  
<http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/PUBLICATIONS.cfm>.

# DESARROLLO DE LA METROLOGÍA QUÍMICA EN EL PERÚ

José Dajes Castro  
INDECOPI, Perú, jdajes@indecopi.gob.pe

**Resumen:** En el Perú se han dado los primeros pasos para el desarrollo de la metrología química, en este documento se detalla las actividades realizadas como construcción de laboratorios, participación en inter laboratorios como también en la preparación de materiales de referencia, se menciona también la inversión realizada.

## 1. DESCRIPCIÓN GENERAL

Las primeras actividades de índole químico que se realizan en los Laboratorios de Metrología se producen a partir del año 2002 con la adquisición de un cromatógrafo de gases para la certificación de nuestra bebida de bandera, el PISCO.

Definitivamente el programa del SIM-PTB en Metrología Química marca para nosotros el inicio de las actividades en este campo, participamos en las inter comparaciones que estaban a nuestro alcance ya sea en nuestros laboratorios o en alianza con laboratorios acreditados.

Posteriormente, en el año 2006 gracias a un proyecto de cooperación técnica del PTB-INDECOPI: "Mejoramiento y Aseguramiento de la Calidad y de las Mediciones de Consumo de Agua Potable", empezamos a desarrollar algunas actividades como el Diagnóstico del Estado de la Metrología Química en el Perú que fue realizado y presentado en el informe respectivo [1].

A partir de este estudio se determinó que debíamos empezar por Electroquímica y luego metales pesados en agua.

A partir del año 2007, participamos en el Proyecto OEA "Colaboración para Soportar con Metrología Química la Evaluación de la Calidad e Inocuidad de los Productos del Sector Agroalimentario" referido al desarrollo de materiales de referencia en las siguientes matrices: leche fluida, agua, carne y harina de trigo. Por lo que empezamos a trabajar en parámetros nutrimentales (proteínas, grasa, cenizas, humedad) en alimentos.

En el 2009 se construyen y terminan de equipar los laboratorios de Metrología Química: Orgánica, Inorgánica, Electroquímica y un ambiente para la Preparación de Muestras.

## Participación en Inter comparaciones

Nuestros laboratorios de Metrología Química han participado activamente en las siguientes inter comparaciones organizadas por el SIM:

- SIM 8.10P Determinación de metales en matriz acuosa
- SIM 8.11P Medición de pH (6,86)
- SIM 8.11P1 Medición de pH (4,00)
- SIM 8.12P Análisis de mezclas de emisiones vehiculares
- SIM 8.13P Determinación de colesterol en suero humano
- SIM 8.14P Etanol en matriz acuosa
- SIM 8.15P Medición de conductividad electrolítica
- SIM-QM-S2 Elementos traza en agua potable

Además en el año 2009 se participó de una segunda intercomparación SIM de etanol en matriz acuosa cuyo informe final se encuentra en proceso de revisión.

## 2. PRODUCCIÓN DE MRC Y ORGANIZACIÓN DE ENSAYOS DE APTITUD

Dentro del marco del proyecto de cooperación PTB- INDECOPI: "Mejoramiento y Aseguramiento de la Calidad y de las Mediciones de Consumo de Agua Potable", se ha logrado producir a la fecha 04 MRC (Material de Referencia Secundario de pH 6,86; pH 4,01; Conductividad Electrolítica 1,41 mS/cm y Material de referencia de pH 7,00) Además se viene desarrollando la certificación de los siguientes materiales de referencia en base a Guías ISO de la 30 a la 35 [2,3,4,5].

- 4 materiales de referencia de etanol en agua para la calibración de alcoholímetros evidenciales.

- Material de referencia de leche en polvo (proteína, grasa, ceniza, humedad, Fe y Zn)
- Material de referencia de metales Pb, Cd, Ni, Al, Cr, Cu, Zn en agua sintética
- Material de referencia de alcoholes en Pisco

También hemos organizado a nivel nacional 19 ensayos de aptitud, en los que participan laboratorios de ensayos, laboratorios de empresa de saneamiento, etc. Los ensayos de aptitud que realizamos permiten a los participantes mejorar y/o demostrar su competencia técnica así como intercambiar experiencias de las técnicas empleadas. Estos se han realizado en distintos parámetros como se podrá apreciar en la Tabla 1.

Tabla 1. Ensayos de aptitud desarrollados hasta la fecha.

CODIGO	TITULO	FECHA
SNM-LMQ-01	Metales en agua	Diciembre 2005
SNM-LMQ-02	Determinación de la conductividad del agua	Diciembre 2006
SNM-LMQ-03	Análisis de Pisco	Diciembre 2006
SNM-LMQ-04	Medición de pH 7 en matriz acuosa	Diciembre 2007 – Enero 2008
SNM-LMQ-05	Medición de pH 7 en matriz acuosa	Octubre - Diciembre 2008
SNM-LMQ-06	Gas natural	Enero 2009 - Noviembre 2010
SNM-LMQ-07	Medición de pH 4 y pH 7 en matriz acuosa	Mayo - Junio 2009
SNM-LMQ-08	Medición de pH 4 en matriz acuosa	Mayo - Junio 2009
SNM-LMQ-09	Alcoholes en Pisco	Junio - Agosto 2009
SNM-LMQ-10	Medición de Proteína, Cenizas y Grasa en Leche en Polvo	Agosto - Setiembre 2009
SNM-LMQ-11	Conductividad electrolítica 1,41 mS/cm	Septiembre - Octubre 2009
SNM-LMQ-12	Medición de Conductividad Electrolítica y pH en Agua	Noviembre - Enero 2010
SNM-LMQ-13	Metales pesados en agua (Ni, Cd, Pb)	Febrero – Junio 2010
SNM-LMQ-14	Proteína, grasa, Na y K en carne	Marzo – Junio 2010
SNM-LMQ-15	Medición de Alcoholes en Pisco	Junio - Setiembre 2010
SNM-LMQ-16	Medición de Al, Cr, Cu y Zn en Agua Sintética	Julio – Octubre 2010
SNM-LMQ-17	Medición de pH en matriz acuosa	Agosto – Octubre 2010
SNM-LMQ-18	Medición de Conductividad Electrolítica en Agua	Agosto – Noviembre 2010
SNM-LMQ-19	Medición de Nitrógeno, Cenizas y Humedad en Harina de Trigo	Noviembre – Enero 2011

Tabla 2. Ensayos de Aptitud por realizarse

CODIGO	TITULO	FECHA
SNM-LMQ-20	Medición de pH en Agua	Junio – Agosto 2011
SNM-LMQ-21	Medición de Conductividad Electrolítica en Agua	Junio – Agosto 2011
SNM-LMQ-22	Medición de Metales en Agua (I)	Agosto – Octubre 2011
SNM-LMQ-23	Medición de Dureza en Agua	Agosto – Octubre 2011

### 3. LABORATORIO DE ORGANICA

El laboratorio de Química Orgánica atiende la Certificación de Material de Referencia de Etanol en agua para la calibración de Etilómetros, así como también la Asignación del valor de referencia de parámetros nutrimentales (proteínas, grasa, cenizas, humedad) en alimentos (carne, leche, harina de trigo, etc.).

Adicionalmente este laboratorio atiende la calibración de analizadores de gases de emisión vehicular empleando gases certificados según la OIML R99.

#### Material de Referencia de Etanol en Agua. Importancia y aplicación

Los alcoholímetros evidenciales son instrumentos que determinan la concentración de etanol en el aire expirado de los pulmones, siendo utilizados, por diversos países, en la fiscalización de los conductores de vehículos. Mundialmente, no hay uniformidad respecto al nivel máximo de etanol que indica si un conductor de vehículo está legalmente habilitado o no para conducirlo, pues según el país, o también según el estado, la legislación varía. Sin embargo, como existe la necesidad global de que las mediciones tengan confiabilidad y trazabilidad, éstas se basan en la utilización durante los ensayos de materiales de referencia certificados.

#### Aporte

De esta forma, el desarrollo de este MRC contribuye de forma significativa, para la trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades (SI) y confiabilidad en las mediciones realizadas con alcoholímetros evidenciales, una vez que las soluciones utilizadas poseen trazabilidad al SI, teniendo incertidumbre de medición declarada.

#### **4. LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA**

El laboratorio de electroquímica atiende con su sistema secundario de pH la certificación de material de referencia secundario de pH para la calibración de pH-metros.

Atiende también la certificación de material de referencia comercial de pH destinado a al calibración de pH-metros de menor exactitud.

Con su sistema secundario de conductividad electrolítica (CE) atiende la certificación de material de referencia secundario de CE destinado para la calibración de conductímetros.

##### **Sistema secundario de conductividad electrolítica**

###### *Importancia*

Dentro los parámetros de control de calidad del agua la conductividad electrolítica se encuentra entre los más medidos a pesar de ser considerados como un parámetro organoléptico, no crítico para la salud humana.

###### *Aplicación*

Mediante el sistema secundario de conductividad electrolítica estamos desarrollando materiales de referencia secundarios de 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 12,88  $\text{mS}/\text{cm}$ , 147  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 15  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Más adelante se espera utilizar algunos de los equipos del sistema secundario para la implementación de un sistema primario de conductividad electrolítica. Estos materiales de referencia son utilizados para la calibración de conductímetros.

###### *Aportes*

Una encuesta a los laboratorios que realizaban esta medida reportaron que se realiza alrededor de 7500 mediciones de este parámetro y que los principales proveedores de estándares de conductividad comerciales en el Perú son productos de importación lo que representa mayores costo por el material y no presenta en algunos casos la información completa en su certificado de análisis.

Por el momento también atendemos la calibración de los alcoholímetros evidenciales (etilómetros) empleados por las autoridades.

#### **Sistema Secundario de pH**

###### *Importancia*

Dentro los parámetros de control de calidad del agua el pH se encuentra entre los más medidos a pesar de ser considerados como un parámetro organoléptico, no crítico para la salud humana.

###### *Aplicación*

Mediante el sistema secundario de pH nos encontramos desarrollando materiales de referencia secundarios de pH 6.86; pH 4,01; pH 10,00. Más adelante se espera desarrollar pH 9,18; pH 1,67 etc. Estos materiales de referencia son utilizados para la calibración de pH-metros de alta exactitud y a su vez para la realización de una Calibración Multipunto para la certificación de Materiales de Referencia Comercial utilizado para la calibración de pH-metros de menor exactitud (mediciones en campo).

###### *Aportes*

Una encuesta a los laboratorios que realizaban esta medida reportaron que se realiza alrededor de 7500 mediciones de este parámetro y que los principales proveedores de estándares de conductividad comerciales en el Perú son productos de importación lo que representa mayores costo por el material y no presenta en algunos casos la información completa en su certificado de análisis.

#### **5. LABORATORIO DE INORGANICA**

El laboratorio de Inorgánica atiende la Certificación de materiales de referencia de metales en agua y alimentos.

##### **Sistema de Medición de Metales en Agua y Alimentos**

###### *Importancia*

Algunos metales son esenciales para la vida y se encuentran presentes de manera natural en el agua y los alimentos. Sin embargo, también se debe monitorear la presencia de metales pesados que se presentan como elementos tóxicos en estas matrices. En nuestro país, la contaminación de las reservas de agua existentes ocurre principalmente por procesos industriales como la minería. La contaminación en los alimentos proviene de diversas fuentes, por ejemplo, los suelos contaminados y los fertilizantes químicos empleados en agricultura.



### Aplicación

En el Servicio Nacional de Metrología de INDECOPi se viene utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica con sistemas de atomización con llama y horno de grafito para la certificación de materiales de referencia de Pb, Cd, Ni, Al, Cr, Cu y Zn en agua sintética. También se viene trabajando en la determinación de Fe y Zn en leche en polvo.

### Aportes

Los materiales de referencia certificados se vienen utilizando en la organización de ensayos de aptitud. Posteriormente se podrán ofrecer estos materiales de referencia en venta al público interesado considerando que los proveedores de soluciones espectrométricas que existen actualmente solo ofrecen productos de importación lo que representa mayores costos para el usuario del material.

## 6. EVALUACION POR PARES

Del 16 al 18 de mayo del 2011 el laboratorio de electroquímica recibió la visita de un equipo evaluador conformado por la Dra. Petra Spitzer del PTB y de Rubén Lazos del CENAM, la primera actuó como experta técnica y el segundo como evaluador de sistemas de gestión de la calidad. La evaluación cubrió los aspectos técnicos del laboratorio de electroquímica específicamente en la producción de materiales de referencia en pH, por lo tanto se evaluó según la Guía ISO 34 [4] además de la norma ISO 17025 [6].

El informe de evaluación detalla el hallazgo de algunas No conformidades menores y recomendaciones y concluye: "Indecopi tiene la competencia para entregar resultados de la calibración de soluciones de referencia buffer pH usando el método diferencial potenciométrico (celdas Baucke) y el método de calibración multipunto por electrodo de vidrio. El SNM de Indecopi ha implementado un Sistema de calidad que soporta su CMC en electroquímica".

## 7. INVERSIONES EN EQUIPOS, INFRAESTRUCTURA Y CAPACITACION.

La inversión realizada en obras civiles, equipos e instalación alcanza los US\$ 649 373,00, desglosada en la Tabla 3.

Tabla 3. Inversión en INDECOPi para metrología química. Cifras en US \$.

Adquisición de equipos:	US \$
Lab. de preparación de muestras	99 367
Lab. Inorgánica	104 000
Lab. Electroquímica	86 306
Lab. Orgánica	109 700
Construcción del local, instalaciones y mobiliario	250 000

### Formación de recursos humanos:

3 personas (químicos e ingenieros químicos) con 400 horas de capacitación.

Los entrenamientos se han realizado en PTB de Alemania, ZMK de Alemania, CENAM de México, INMETRO de Brasil, FUNDACION CHILE de Chile.

Además se ha recibido asistencia técnica a través de la visita de expertos por 20 días.

Todas estas actividades se han realizado dentro de la cooperación técnica que ofrece el PTB, OEA y el SIM.

## 8. CONCLUSIONES

La metrología química es uno de los campos que reviste cada día más importancia debido a su relación con la salud, seguridad alimentaria, medio ambiente.

La metrología química tiene un campo de acción bastante amplio, por lo que no es posible pretender atender a todos los sectores de la misma manera, es necesario enfocar algunos sectores como prioritarios para el arranque como en nuestro caso fue el agua potable y parcialmente en alimentos.

Es importante mencionar también que la metrología química será de gran soporte al control sanitario que ejercen las autoridades nacionales y a la exportación de alimentos.

Entre los parámetros más comunes y de singular importancia están pH y conductividad electrolítica, así como metales pesados en agua. Por esta razón iniciamos nuestros primeros pasos en estos parámetros.

Los laboratorios de ensayo requieren de materiales de referencia certificados para realizar mediciones confiables y trazables a unidades SI cuando éstas sean posibles de

conseguir. Además los laboratorios de ensayo requieren participar en ensayos de aptitud para demostrar su competencia técnica.

Como toda nueva actividad, su desarrollo requiere dedicación y esfuerzo, sin embargo los resultados obtenidos de la evaluación de pares realizada confirma que hemos avanzado de manera satisfactoria.

Para futuros desarrollos tenemos planeado realizar estudios de oferta y demanda así como visitas a laboratorios y a la industria con la finalidad de establecer sus necesidades buscando además establecer alianzas estratégicas con otras entidades públicas y/o privadas para encontrar una solución eficiente.

## 9. REFERENCIAS

[1] Informe sobre la realización de un asesoramiento al SNM del Indecopi en el área de metrología química. Del 26 de marzo al 30 de marzo 2007 realizado por Yoshito Mitani- CENAM.

[2] Guide ISO 30 Terms and definitions used in connection with reference materials

[3] Guide ISO 31 Reference materials – contents of certificates and labels

[4] Guide ISO 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers.

[5] Guide ISO 35 Reference materials – General and statistical principles for certification

[6] ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibrations laboratories.

# CENTRO DE METROLOGÍA QUÍMICA, FACTOR ESTRATÉGICO EN EL DESARROLLO EXPORTADOR DE CHILE

*Gabriela Massiff*

*Centro de Metrología Química. Fundación Chile.*

**Resumen:** En este resumen de la Crónica Final, utilizando el ejemplo de la exportación de vinos Chilenos, se introduce el rol estratégico que cumple el Centro de Metrología Química de Aguas y Alimentos de la Fundación Chile (CMQ) en el proceso exportador del país.

Se describe el origen de la creación del CMQ y su necesidad en el ámbito de las exportaciones nacionales. Se analiza también su función en el proceso de competitividad internacional que proviene del gran número de Tratados de Libre Comercio que ha suscrito el país. Se enfatiza el importante papel que puede jugar cuando se presentan controversias, originadas por la presencia de residuos contaminantes en alimentos.

Se discute el importante impacto económico que puede tener una decisión equivocada, que no está basada en fundamentos metrológicos, mediante el ejemplo reciente de la prohibición que la República Federal de Alemania decretó sobre pepinos y otros productos provenientes de España. Se describe el rol que juega el CMQ en el contexto internacional, en los más importantes foros mundiales de la Metrología Química. Asimismo, se destaca la función del Centro en la capacitación y apoyo al sistema nacional de laboratorios de servicio y certificación, así como también a distintas instituciones gubernamentales encargadas de regular y fiscalizar a los laboratorios antes mencionados.

Se resalta la importancia que, en el ámbito de los laboratorios nacionales, tienen los Ensayos de Evaluación de Desempeño que el CMQ organiza frecuentemente, utilizando Materiales de Referencia desarrollados y producidos por el Centro.

Se hace una apretada síntesis del trabajo de Investigación y Desarrollo que realiza el CMQ a través de la descripción de numerosos proyectos obtenidos en concursos competitivos. Finalmente, se remarca la importante contribución del Centro en la capacitación y aumento de la calidad de los resultados provenientes del sistema nacional de laboratorios.

**Palabras clave:** Metrología Química, vinos, innovación, inocuidad

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el vino chileno ha recibido numerosos galardones en certámenes internacionales de gran prestigio como el Decanter World Wine Awards y en revistas especializadas como Wine Spectator.

Esto no es casualidad. Es fruto de múltiples esfuerzos del país realizados tanto por sus gobiernos como por la industria vitivinícola nacional que hoy por hoy, es uno de los pilares de la canasta agroexportadora.

Proyecciones de Wines of Chile indican que el objetivo al año 2020 es posicionar a Chile como el productor número uno de vinos Premium, sustentables y diversos dentro del Nuevo Mundo, incrementar el valor de las exportaciones durante los próximos diez años y alcanzar los 3.000 millones de dólares en exportaciones al año 2020.

En este desarrollo –donde se ha prestigiado la calidad de las exportaciones de este producto–, el Centro de Metrología Química de Aguas y Alimentos de la Fundación Chile ha jugado un

papel estratégico. Baste recordar que entre los años 2003 y 2006 esta institución realizó al menos tres proyectos vinculados directamente con la industria del vino, entre ellos: “Investigación, desarrollo y producción de Materiales de Referencia en Vinos: una forma efectiva para mejorar la calidad y competitividad de la industria vitivinícola chilena” y; “Competitividad, productividad y calidad de la industria vitivinícola: un desafío para los laboratorios de ensayo”. Y lo mismo comenzó a realizarse con la carne, la leche, los salmones y la fruta, entre otros productos, en un proceso que está en pleno desarrollo.

## 2. UN POCO DE HISTORIA

En los países más desarrollados, no cabe duda de la importancia que reviste la disciplina de la metrología para sus economías. Es por ello que los gobiernos desempeñan un papel fundamental en las actividades de investigación y desarrollo de ésta. Y así se entendió en 1998 en Chile, fecha en que se creó el Centro de Metrología Química.

En un principio, esta institución había centrado su esfuerzo en aguas y residuos líquidos. A partir de la década de los 90, acorde a los tiempos de globalización de los mercados y el inicio de una ofensiva en el mundo para firmar Tratados de Libre Comercio, Chile se atreve y vuelca sus energías en el desarrollo de herramientas que lo haga más competitivo en el comercio mundial.

La falta de certificación de residuos podría ser el gran obstáculo para las exportaciones de alimentos. Era necesario garantizarles a los consumidores que los productos chilenos cumplieran con la legislación internacional sobre residuos y contaminantes. Corría el año 2003 y se decide entonces innovar, anticiparse y crear los primeros Materiales de Referencia en Vinos en el país, un sistema de control para los residuos orgánicos e inorgánicos que contiene el vino chileno. Su aplicación en esta industria nacional ha permitido establecer rangos claros respecto a la concentración de estas sustancias que puede contener este producto.



Figura 1. Chile como país exportador de alimentos. Fuente: Chile Alimentos

### 3. COMPETENCIA CRECIENTE

Los más de 50 Tratados de Libre Comercio y acuerdos firmados con otros países, que abren un mercado de 2 mil millones de potenciales consumidores, obligan a Chile a realizar esfuerzos cada vez más profundos para cumplir con las exigencias de calidad e inocuidad de los alimentos, particularmente en mercados sofisticados como los de la Unión Europea, América del Norte y Japón.

Chile es y será cada vez más competitivo y exitoso con sus productos alimentarios de exportación, siempre y cuando cumpla con las regulaciones internacionales sobre residuos en alimentos. La incompatibilidad de estándares,

normas técnicas o mediciones son elementos de riesgo para las exportaciones.

En esta carrera por seguir conquistando mercados que se desarrolla en el mundo exportador es indispensable, vital, que los laboratorios nacionales de servicio y de certificación produzcan mediciones confiables y con la trazabilidad y comparabilidad que son exigencias en el ámbito internacional.

Por esto es que el Centro de Metrología Química de la Fundación Chile (CMQ) es estratégico para el desarrollo del país. No sólo porque tiene reconocimiento a nivel mundial, sino que porque a partir del año 2007 fue nominado como Centro Nacional de Referencia para Aguas y Alimentos del país. ¿Su misión? Asegurar la trazabilidad y comparabilidad internacional de las mediciones químicas de residuos en aguas y alimentos, con el fin de evitar riesgos en consumidores y proveer el apoyo necesario al sector exportador del país.

Este Centro es el encargado, entonces, de proveer las condiciones necesarias para que los laboratorios del país cumplan con los requisitos antes señalados y asegurar que el sector exportador de alimentos y de producción nacional de agua potable entregue las garantías de seguridad e inocuidad que exige no sólo el mercado, sino los ciudadanos del país y del mundo.

Más aún. La existencia de este Centro es un verdadero seguro de garantía para los exportadores y para los mercados de destino. No sólo porque a través del trabajo que realiza con los laboratorios de medición se mejora la calidad en toda la cadena productiva, sino, además, porque constituye un importante soporte frente a eventuales controversias, permitiéndole al país disponer de un sistema de mediciones comparables para reducir la arbitrariedad.

### 4. UNA ANTENA TECNOLÓGICA

Hoy, el Centro de Metrología Química de Aguas y Alimentos está apoyando directa e indirectamente a la industria, especialmente al sector acuícola, pesquero, agropecuario, sanitario, vitivinícola, a los reguladores y al consumidor ofreciendo materiales de referencia, ensayos de evaluación de desempeño para laboratorios, asistencia técnica en métodos analíticos y formación de recurso humano.

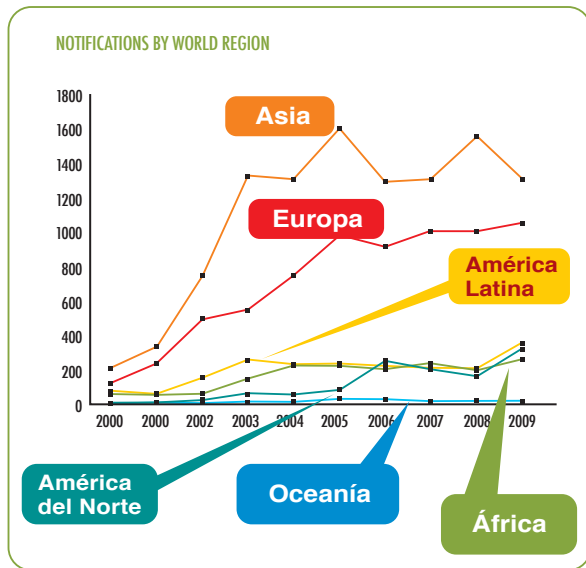


Figura 2. Sistema de control en los mercados de destino: El ejemplo de la UE. Fuente: Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF).

La detección de residuos de antibióticos, pesticidas o metales pesados debida a una medición incorrecta puede ocasionar un cierre temporal de un mercado, no sólo para el productor o exportador afectado, sino para todo el sector. Así ocurrió hace pocas semanas, por ejemplo, en Alemania, donde la cartera de Agricultura marcó a los pepinos españoles como culpables de la difusión en un nuevo tipo de bacteria, que ocasionó la muerte de varias personas. ¿Consecuencia inmediata? La televisión española mostró imágenes de mercados alemanes de hortalizas casi vacíos y en España, entretanto, las plantas procesadoras paralizaron, se arrojaron a los vertederos toneladas y toneladas de pepino y otras hortalizas y frutas como el tomate, el pimiento y el melón, cuya exportación estaba ya concertada. Pasado el tiempo, luego de que los científicos hicieron su trabajo, las autoridades alemanas rectificaron, aunque sin disculparse. Las pérdidas fueron enormes.

Hoy, la experiencia ha demostrado que el desarrollo del Centro tiene impactos económicos y sociales de amplio alcance: El mantenimiento y/o mejora de la participación de Chile en aquellos mercados con altas exigencias técnicas; el acceso a mejores precios gracias a la sustitución de productos de

2009 - ALERT NOTIFICATIONS BY HAZARD CATEGORY

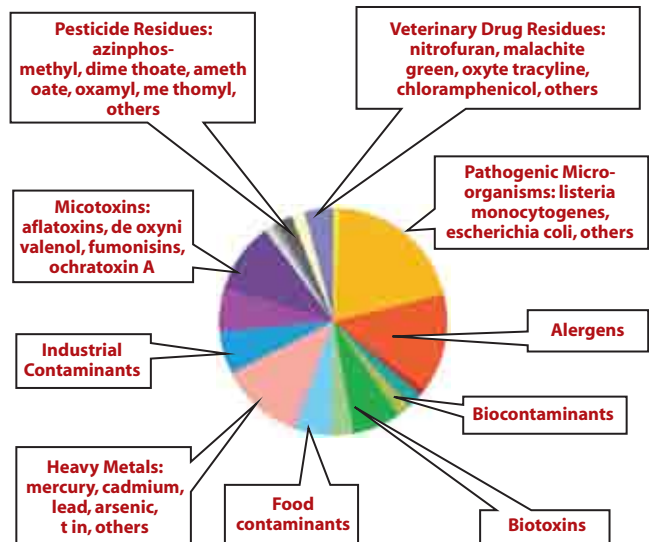


Figura 3. Notificaciones de alerta por categoría de peligro. Fuente: Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF).

baja calidad por productos con un alto estándar, a comercializarse en mercados con grandes exigencias técnicas; la disminución de rechazos por el incumplimiento de los límites máximos de residuos u otros parámetros químicos exigidos por todos los mercados de destino y, definitivamente, la mejora en la productividad de los sectores económicos cubiertos por el CMQ.

## 5. LAS TAREAS

Además de ser una verdadera antena tecnológica, al Centro le corresponde hoy representar al país ante las instituciones internacionales que dirigen y coordinan la Metrología Química en el contexto mundial, en este caso el BIPM (Oficina Internacional de Pesos y Medidas, por sus siglas en francés) y CCQM (Comité Consultivo para la Cantidad de Materia), participando en sus grupos técnicos y proponiendo las prioridades de Chile ante estas instancias de decisión.

A ello se suma la exigencia de demostrar internacionalmente nuestras capacidades de medición para que el Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del CIPM, del cual Chile es signatario desde el año 2000, funcione. Este Acuerdo ya ha sido firmado por más de 50 países.



Tiene también la obligación de apoyar, en aspectos metrológicos, a los organismos nacionales sectoriales con competencias reguladoras, fiscalizadoras y de acreditación como el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), el Servicio Nacional de Pesca, el Ministerio de Salud, el SISS y el INN, asociados a la calidad de las mediciones de la red de laboratorios del país.

A la tarea de mantener y perfeccionar sus capacidades y mantener equipamiento de última generación, el Centro de Metrología Química suma la función de I+D de interés público, debiendo llevar a cabo permanentemente labores de Investigación y Desarrollo en técnicas y métodos analíticos y, desarrollar, preparar y certificar materiales de referencia que sean adecuados a la realidad de nuestro país.

Tan importante como las tareas antes descritas, el Centro debe proporcionar servicios metrológicos a laboratorios y empresas, entre ellos comercializar materiales de referencia, realizar Ensayos de Evaluación de Desempeño para laboratorios de ensayo; proveer asistencia técnica en métodos analíticos, su validación, estimación de incertidumbres de los resultados de las mediciones, y en general, dar apoyo a los organismos y laboratorios externos en cuanto a los requerimientos de las Normas ISO en el ámbito metrológico y, dictar seminarios y talleres de capacitación para las instituciones y empresas interesadas, junto con efectuar una constante difusión tecnológica en nuestros ámbitos de acción.

## **6. INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO**

Durante los últimos doce años, el CMQ ha desarrollado las funciones enunciadas anteriormente en forma exitosa. Su infraestructura de laboratorio y equipamiento de última generación está de acuerdo con los más altos estándares internacionales. Se ha consolidado un equipo de profesionales, técnicos y personal de apoyo del más alto nivel y gran parte de sus profesionales se han capacitado en los Centros Metrológicos de Estados Unidos, Canadá, Alemania e Inglaterra, entre otros.

En la actualidad se llevan a cabo proyectos sobre el desarrollo de materiales de referencia de residuos químicos en alimentos, de comparabilidad y trazabilidad de las mediciones químicas en productos alimentarios, así como también para las mediciones de residuos en productos

emergentes de exportación, financiados por INNOVA, de la Corporación de Fomento del Ministerio de Economía.(CORFO).

En los Proyectos desarrollados por el CMQ han participado o están participando un importante número de empresas:

a) Desarrollo Tecnológico en Metrología Química Asociado a la Inocuidad de Productos Acuícolas de Exportación dentro del Programa de Control de Sernapesca. Proyecto INNOVA (años 2010-2013)

b) Calidad de los Recursos Hídricos sustentada por mediciones químicas con trazabilidad y comparabilidad internacional realizadas por el Laboratorio Ambiental de la Dirección General de Aguas. Proyecto INNOVA (Años 2010-2012)

c) Inocuidad y Seguridad Alimentaria: Uso de Tecnologías Analíticas de Última Generación para Asegurar la Comparabilidad internacional de las Mediciones de Residuos Químicos en Productos Emergentes de Exportación. Proyecto INNOVA (Años 2008-2011)

d) Desarrollo y Producción de Materiales de Referencia de Residuos Químicos en Productos Alimentarios de Exportación: Una Contribución a la Implementación de la Estrategia de Chile Potencia Alimentaria. Proyecto INNOVA (Años 2008-2011)

e) Desarrollo y Mantenimiento de Capacidades en el Centro de Metrología Química de Alimentos para Garantizar la Comparabilidad y Trazabilidad de las Mediciones Químicas en Productos Alimentarios. Proyecto INNOVA (Años 2006-2010)

f) Un Sistema para Asegurar Internacionalmente la Trazabilidad y Comparabilidad de las Mediciones Analíticas de Residuos en los Principales Productos de Exportación. Proyecto FDI, (Años 2005-2007)

g) Trazabilidad y Comparabilidad Internacional de las Mediciones Químicas y Vigilancia de los Riesgos de Mercado para los Principales Productos Alimentarios de Exportación. Proyecto UE, (Años 2005-2007)

h) Desarrollo, Validación y Transferencia de Métodos Analíticos para la Determinación de Residuos Químicos en Carnes y Leche. Proyecto SAG (Años 2003-2006)

i) Investigación, Desarrollo y Producción de Materiales de Referencia en Vinos: Una Forma Efectiva para Mejorar La Calidad y Competitividad de la Industria Vitivinícola Chilena. Proyecto FONDEF (Años 2003-2006)

j) Competitividad, Productividad Y Calidad de la Industria Vitivinícola: Un Desafío para los Laboratorios de Ensayo. Año 2003-2005. Proyecto FDI. (Año 2003-2005)

k) Fortalecimiento de los Laboratorios Regionales a Través del Uso de Materiales de Referencia Específicos. Proyecto FDI. (Años 2001-2003)

l) Mejoramiento de la Calidad de las Mediciones Analíticas en Productos de Exportación y para el Cumplimiento de Normativas Internas del País. Proyecto FDI. (Años 2000-2002).

m) Desarrollo de un Laboratorio de Metrología Química. Proyecto FDI. (Años 1998-2000).

n) Materiales de Referencia para Metrología Química. Proyecto FONDEF. (Años 1997-1998).

o) Desarrollo de Métodos Analíticos Alternativos. Mediciones Potenciométricas con Electrodo Ion-Selectivos. Proyecto. FONSIP. (Años 1996-1997)

p) Aplicación de Normas ISO 9000, Guía ISO 25 a Laboratorios de Ensayo. Proyecto FONSIP. (Años 1995-1996)

En suma, durante los últimos 12 años el Centro de Metrología Química ha desarrollado importantes capacidades en su área, destacándose la ejecución de 16 proyectos destinados a generar las mejores competencias de medición en metales traza y residuos en alimentos y aguas.

Se ha validado internacionalmente además ante el Sistema Interamericano de Metrología y el Comité Consultivo de la Cantidad de Materia. Y ha preparado 84 Materiales de Referencia en metales, aniones, antibióticos, en diferentes matrices de acuerdo a los requerimientos internacionales.

Finalmente hay que señalar que el Centro ha entrenado a más de 200 profesionales químicos del país en temas de metrología química, aseguramiento de calidad y técnicas de medición, entre otras materias. Ese es otro aporte al desarrollo exportador de Chile.

# CREAR Y SOSTENER UN PROGRAMA DE METROLOGIA EN QUIMICA PARA LA COMPETITIVIDAD Y PARA EL BIENESTAR DE LA SOCIEDAD

Mitani Yoshito

Centro Nacional de Metrología, ymitani@cenam.mx

**Abstract:** *This paper describes how a metrology program in chemistry in CENAM (Mexico) was implemented, and the scope of its development.*

**Key words:** Metrology in chemistry, calibration and measurement capability (CMC), CIPM/MRA, national measurement standards, certified reference materials, metrological services.

## 1. INTRODUCCIÓN

Fue al inicio de 1992 cuando la nueva propuesta del proyecto del CENAM fue aprobada por el gobierno de México en convenio con el Banco Mundial (BM). Dentro del proyecto del CENAM la metrología en química fue considerada como una de las 4 áreas técnicas de la infraestructura metrológica del CENAM, junto con las de metrología física, mecánica y eléctrica. Esta propuesta fue discutida y negociada con las entonces autoridades gubernamentales en la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, y los representantes del BM, el cual contó con el apoyo del Dr. B. Stephen Carpenter, como asesor del NIST (U.S. National Institute of Standards and Technology). La propuesta coincidió con el amanecer de la metrología en química en el mundo, considerando la formación de un grupo ad hoc de metrología en química en el Comité Internacional de Pesas y Medidas CIPM en 1993, dando lugar a la conformación del Comité Consultivo en Cantidad de Sustancia, responsable de la Metrología en Química, en 1995.

Se identifican tres periodos en el desarrollo del área en México: el de aprendizaje recibido de los Institutos Nacionales de Metrología (INM) ya establecidos, el de aprendizaje propio y el período de fortalecimiento.

El primer periodo podría extenderse de 1992 hasta el primer punto de inflexión, año de 1997, cuando se inauguró un nuevo edificio para metrología en química.

El segundo periodo, de 1998 a 2004, inició al recibir el reconocimiento como miembro pleno del CCQM. Durante este periodo sucedieron cambios importantes: en 1999 se estableció el Arreglo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas (ARM/CIPM) y el CENAM lo firmó como uno de los INM de los 38 países signatarios de la Conferencia

General de Pesas y Medidas (CGPM). Adicionalmente, inició su participación en las comparaciones clave del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia; en 1999 empezó a participar en mediciones de pH y para 2000 en análisis inorgánico para Cd y Pb en sedimentos. También fue en este año cuando la Entidad Mexicana de Acreditación (ema), el organismo acreditador en el país, inició sus actividades. Este período, sin embargo, marca otro momento de cambio, ya que la organización dejó de crecer por la política de austeridad gubernamental implementada a partir de 2000, lo cual significó el cambio sustancial en la estrategia, poniendo mayor énfasis en cómo atender las necesidades metrológicas en el campo de las mediciones químicas del país, sin descuidar la demostración de nuestras capacidades de medición y el mantenimiento de la trazabilidad a los patrones nacionales.

El tercer periodo se inicia en 2005, en busca del camino sustentable y de fortalecimiento, y a la vez desafiante.

La siguiente descripción muestra como la organización de metrología en química del CENAM ha sido desarrollada y sostenida con el esfuerzo de cada uno de los miembros del área, quienes al mismo tiempo están dispuestos a colaborar con los miembros del SIM, con el mismo espíritu solidario, como lo percibimos durante nuestro aprendizaje.

## 2. SUEÑO Y REALIDAD

Para definir la estrategia de una organización, es importante definir una misión, y posteriormente sus alcances de trabajo.

A manera de comparación, podemos citar el desarrollo del programa de metrología en química dentro de la propia Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), que históricamente no contaba con la

infraestructura para soportarla. En 1998, el CIPM aprobó la creación de dicha sección contando con las opiniones de expertos en metrología de gas y del CCQM, a partir de la cual se propuso un programa de actividades en la reunión del CIPM en el año 2000, en el que se estableció como misión y a su vez como prioridad, el establecimiento de la capacidad de medición por el método de medición de ozono basado en el sistema primario de espectrofotometría, para realizar comparaciones internacionales y garantizar su comparabilidad entre los miembros participantes en el ARM/CIPM.

No fue tan expedito definir los alcances del programa de metrología en química en el CENAM, ya que a principio de los 90s la importancia de las mediciones químicas no había sido reconocida en el ámbito metrológico, a pesar de que es bien sabido que en cualquier actividad económica, de salud y ambiental se requiere, ya sea directa o indirectamente, de ellas.

La dificultad para establecer un programa en metrología en química puede observarse en el incremento gradual del número de INM participando en el CCQM. En 1999 participaban 12 países (EURAMET 6, COOMET 1, APMP 3, SIM 2). Cuando el CENAM obtuvo el reconocimiento como miembro en 2004, los países miembros del CCQM apenas eran 17 (EURAMET 9, COOMET 1, APMP 4, y SIM 3). Es decir, a través de las actividades del CCQM los países han reconocido, lentamente, la importancia que representa para sus economías, para la protección del medio ambiente, la salud, los recursos naturales y en general, como medio para mejorar el nivel de vida de la población, a la metrología en química, la cual, por lo tanto, constituye indudablemente un campo estratégico para el desarrollo.

En América, también se ha hecho un gran esfuerzo para buscar oportunidades de influir en la decisión de las autoridades de cada país miembro de la Organización de los Estados Americanos (OEA), desde el nuevo lanzamiento de las actividades del SIM en 1995.

Hay que reconocer que en México hubo dificultades importantes, conceptuales, con respecto a la metrología en química; no ha sido fácil convencer a los metrologos "tradicionales" quienes consideraban, al igual que la comunidad científica de química analítica, a la metrología primaria exclusivamente para

magnitudes físicas. Fue muy complicado convencer a los metrologos de entonces que en el campo de las mediciones químicas también se debe establecer cadenas de trazabilidad, y a las autoridades a dedicar fondos para el fortalecimiento de la infraestructura metrológica en química, con el argumento principal de que la falta de inversión en metrología en química es sinónimo de pérdida económica.

Una oportunidad crucial para el CENAM fue la firma del Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN), cuya negociación inició en 1988 y entró en vigor en 1994, año en que se presenta la inauguración del CENAM el 29 de abril, para lo cual desde 1991 se venía fortaleciendo su infraestructura, ubicada en Los Cués en el Municipio de El Marqués, Estado de Querétaro, México, a aproximadamente 200 km de la capital del país.

Las mediciones de cantidad de sustancia o químicas no estaban explícitamente contempladas en la lista de los servicios metrológicos requeridos del proyecto inicial del CENAM, elaborada con base en un estudio de viabilidad previo, dado que no existían los antecedentes claros como los que había para otras magnitudes. Entonces surgió la pregunta ¿Cómo demostramos que existen necesidades metrológicas que requieren de inversión en infraestructura para mediciones químicas, y para las cuales los conceptos de metrología no eran suficientemente claros?

Curiosamente, el proceso de identificación de necesidades y el desarrollo metrológico para las mediciones químicas en los años 90s, también se observó para las mediciones biológicas desde el año 2000. Sin embargo, en el CCQM sólo recientemente ha comenzado la búsqueda para interactuar con el sector interesado e iniciar el proceso de desarrollo metrológico para las mediciones de materiales de nano escala y de microbiología.

Los mensurandos (magnitudes sujetas a medición) correspondientes a cantidad de sustancia que necesitan medirse, representan normalmente la calidad o propiedades de los productos que se venden, o que se requieren para la toma de decisiones importantes para la vida humana. Además sus niveles de contenido ofrecen desafíos analíticos en una determinada matriz, tales como:

- Valores nutrimentales a nivel de fracción de masa de (10 a 100) mg/g, que se encuentran dentro de las especificaciones de calidad de algunos productos.

- Valores del contenido de marcadores de salud en sangre a nivel de (1 a 10) mg/dL que los médicos utilizan para definir el estado de salud.
- Valores de contenidos de residuos de plaguicidas a nivel de (10 a 100) mg/kg en productos agrícolas prohibidos por el Acuerdo de la OMC sobre Medidas Sanitarias y Fitosanitarias (SPS, según sus siglas en inglés), para determinar si son aceptados o no.
- Los contenidos de elementos tóxicos en alimentos que no deben estar presentes en contenidos mayores a 50 µg/kg, en los compartimentos ambientales: agua, suelo y aire, donde no deben estar presentes arriba de 1 mg/kg. En aguas residuales los niveles máximos permisibles de los diversos contaminantes deben estar entre (0.5 a 100) mg/kg, para definir si es permitida una descarga o no.
- El contenido de azufre en combustóleo a nivel de (1 a 10) mg/kg por las especificaciones respectivas.

Como se puede observar, si las mediciones no se realizan apropiadamente pueden resultar en decisiones inapropiadas, que originan erogaciones innecesarias, un daño por falta de atención oportuna o incluso la pérdida de la vida.

Bajo este argumento, el único criterio que se pudiera requerir para la decisión oportuna de invertir en el fortalecimiento de la infraestructura metrológica nacional sería un número razonable de indicadores económicos que llamen la atención de quienes toman las decisiones. Uno de éstos considerado hasta la fecha como la más directa expresión de recuperación económica, con respecto a la inversión pública, es el factor de retorno social, que empleó el NIST en un estudio de impacto económico de la infraestructura metrológica [1]. Una alternativa que parece funcionar es la pérdida económica probable, en el caso de encontrar un rechazo de la producción, debida a una supuesta violación con respecto a las medidas sanitarias y fitosanitarias (SPS) del comercio de productos de exportación. En esta categoría se encuentran algunos casos que han experimentado los productos agrícolas de México, afectados por una Directiva Europea [2].

Entonces, el universo de actuación del CENAM como laboratorio nacional de metrología fue establecer un sistema metrológico robusto en química, que apoyara al sistema nacional de normalización y evaluación

de la conformidad, a los laboratorios de ensayos, y a las empresas de innovación. No obstante, a lo largo del tiempo fue necesario buscar también opciones para fortalecerlo, compartiendo la responsabilidad con otras entidades y/u organizaciones que estuvieran dispuestas a trabajar de forma conjunta.

Dentro de este contexto, otro concepto convincente en el ámbito empresarial, es que para fortalecer la infraestructura metrológica el desarrollo de la metrología primaria recae en algunas pocas organizaciones del país, y el resto toma solamente lo más apropiado para su propósito de uso. Si la cadena de trazabilidad es robusta, las mediciones rutinarias podrán realizarse de manera confiable y comparable, manteniendo un costo apropiado.

### 3. DESARROLLO DE LA INFRAESTRUCTURA Y DE LOS RECURSOS HUMANOS

La infraestructura nacional necesaria en México, para el caso de la metrología en química, implica establecer una cadena de calibración de medición de cantidad de sustancia a partir de un método primario [3] hasta el método rutinario, empleando patrones de transferencia –los materiales de referencia-, tanto para la calibración, como para el control de la medición, cuando sea factible.

Los patrones nacionales establecen los valores a los que se refiere la trazabilidad de los valores de menor jerarquía metrológica. Cabe aclarar que en las mediciones químicas, los métodos que pueden asignar el valor de la más alta calidad metrológica, involucrando los sistemas que realizan mediciones de acuerdo al método de mayor jerarquía, se definen como patrones nacionales o sistemas de referencia nacionales.

Para soportar la capacidad de medición y realizar servicios analíticos, se consideró necesario contar con los sistemas de referencia primarios que se declararon como patrones nacionales y los de referencia de medición, dedicando algunos laboratorios para el manejo de materiales y control de procesos de medición: Los sistemas de referencia declarados hasta ahora ascienden a cerca de 80 que involucran diferentes técnicas analíticas.

Inicialmente, la infraestructura para las mediciones químicas consistía de laboratorios en un edificio construido para otros propósitos, al cual se realizaron adecuaciones, que resultaron insuficientes por lo que fue necesario



un nuevo edificio diseñado especialmente para la metrología en química.

En el proceso del diseño de los laboratorios, con las asesorías de los expertos del NIST, se dió especial atención en la selección de las campanas de extracción de gases para uso con ácido perclórico, campana de extracción con inyección de aire limpio con flujo laminar y módulos de flujo laminar (para la creación de áreas limpias), cuya experiencia ha sido transferida a fabricantes de muebles de laboratorios.

Cabe subrayar la importancia de los sistemas de tratamiento de agua y ácidos, que son las materias primas más utilizadas. Desde el principio se adquirieron sistemas de tratamiento a base de ósmosis inversa e intercambio iónico, a la fecha se tiene un tratamiento especial (doble sub-destilación), mediante un destilador de cuarzo albergado en un área limpia, para producir agua y ácidos puros, de muy alta calidad.

Particularmente el programa de metrología de gases del CENAM se pudo iniciar en el nuevo edificio, inaugurado en 1997. Dentro de este edificio se instalaron dos cuartos limpios: uno para el análisis de trazas inorgánicas y el otro para las trazas orgánicas. En este diseño también se contó con el apoyo del experto del NIST, Dr. John Moody, quien también diseñó los cuartos limpios del IRMM (Institute for Reference Materials and Measurement) en Geel, Bélgica.

### 3.1 Patrones nacionales

De acuerdo a la definición del VIM [4], un patrón nacional es el patrón reconocido por una autoridad nacional para servir, en un estado o economía, como base para la asignación de valores a otros patrones de magnitudes de la misma naturaleza. Extendiendo conceptualmente esta definición, y retomando el lineamiento del CCQM en 1995, se establecieron los métodos (potencialmente) primarios, y se realizó su reconocimiento formal como patrones nacionales o sistemas de referencia nacional a través del Diario Oficial de la Federación (DOF). Hasta la fecha se cuenta con los siguientes patrones nacionales reconocidos [5]:

- Sistema de referencia nacional para la medición de pH (2000).
- Sistema nacional primario de titulación coulombimétrica a corriente constante (2001).
- Sistema nacional primario de gravimetría para la medición de la cantidad de sustancia (2003).

- Sistema nacional primario para la medición de conductividad electrolítica (2003).
- Patrón nacional de cantidad de sustancia de elementos químicos empleando el método de dilución isotópica (2005).
- Patrón nacional de contenido de cantidad de sustancia de compuestos orgánicos por dilución isotópica con espectrometría de masas (2008).

De igual manera el CENAM colaboró con la Dirección General del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental del Instituto Nacional de Ecología, de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, en el establecimiento del patrón nacional del sistema primario de fotometría para la medición de ozono en el aire ambiente: INE-PNM-1 Patrón nacional para la medición de fracción de cantidad de ozono en aire ambiente (2009).

### 3.2 Capacidades de calibración y medición

Con al establecimiento del ARM del CIPM, el término "capacidad de calibración y medición" (CMC) está siendo reconocido por un amplio sector de los usuarios de la Base de Datos de Comparaciones Clave (KCDB) [6] del BIPM.

Para un laboratorio nacional de metrología, la forma de mostrar su CMC reconocida internacionalmente, es mediante el proceso establecido en el JCRB (Joint Committee of Regional Metrology Organization and the BIPM), a través de la participación en las comparaciones clave (KC) o algunas comparaciones piloto, como excepción, y someterse a la revisión regional e interregional, con el visto bueno del sistema de calidad reconocido de la región y finalmente aprobado en el grupo de trabajo del Grupo de Trabajo sobre Comparación Clave del CCQM (KCWG).

Como se observa en la Figura 1, México ha realizado un esfuerzo considerable para soportar sus servicios de metrología en química desde el segundo ciclo en el año 2001.

En el proceso de revisión regional de CMC en el 2001, fueron aprobadas nuestras primeras 43 CMC en química con base en nuestras actividades realizadas con el NIST y el NRC dentro del programa de colaboración. En el 2002 se reconocieron 4 CMC en gases (categoría 4), después de realizar una comparación que el NIST nos ofreció para mezclas binarias de gas ambiental de CO, CO<sub>2</sub>, NO, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in N<sub>2</sub>, reportada como SIM.QM-S1 [7] en el 2004. Este fue un paso importante por haber establecido, de manera propia, la trazabilidad hacia las unidades del SI en

cantidad de sustancia de las CMC en la KCDB del BIPM.

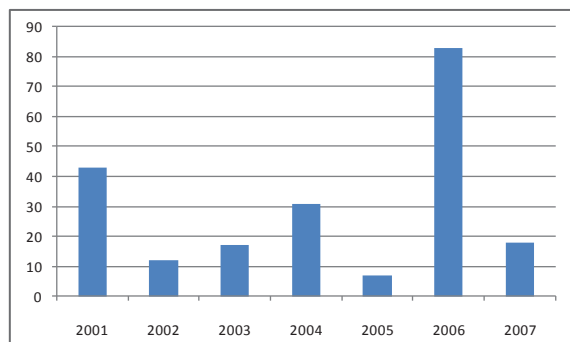


Figura 1. CMC declarados por el CENAM en los diferentes ciclos entre 2001 y 2007.

Otra situación surgió cuando el CENAM tomó la responsabilidad de coordinar la comparación clave CCQM- K57 [8] en el CCQM, sobre la composición química de arcilla a propuesta del Dr. James McLaren ante el Grupo de Trabajo de Análisis Inorgánico (IAWG) en el 2007, en la que participaron el NIST, BAM, VNIIM, SP, NMIJ y el CENAM, así como laboratorios de Brasil, Jamaica, Canadá, Irlanda, y dos de México. De manera similar el CENAM fungió como co-coordinador en otras comparaciones clave del CCQM, tales como CCQM-K47 con NIST en el 2006, y la CCQM-K50 [9] sobre hidrocarburos poliaromáticos en suelo y partículas, con BAM en el 2007.

En abril de 2011, el CENAM tiene registrados 285 CMC reconocidas en diferentes categorías, según la Tabla 1, como resultado de haber participado en 49 comparaciones clave (KC).

Tabla 1. Capacidades de medición declaradas en química por México a abril de 2011 por categoría: 1 - Sustancias puras; 2 - Disoluciones inorgánicas; 3 - Disoluciones orgánicas; 4 - Gases; 5 - Agua, 6 - pH; 7 - Conductividad electrolítica; 8 - Metales y aleaciones metálicas; 9 - Materiales avanzados; 10 - Fluidos y materiales biológicos; 11- Alimentos; 12 - Combustóleo; 13 - Sedimentos, suelos, minerales y partículas; 14 - Otros materiales; 15- Superficies, películas y nanomateriales artificiales.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
53	33	66	17	10	8	1	15	-	4	7	-	71	-	-	285

Sostener las CMC en el campo de las mediciones de cantidad de sustancia no es una tarea trivial, ya que es necesario contar con una infraestructura adecuada y actualizada en las mediciones químicas,

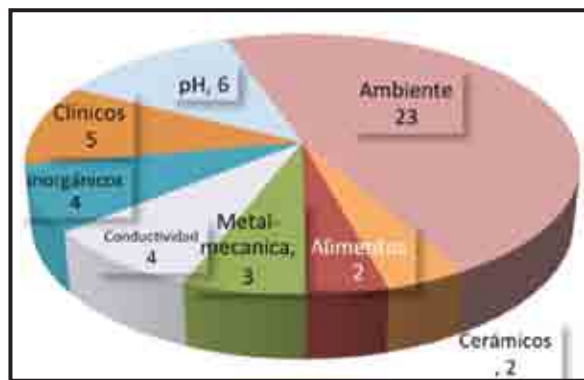


Figura 2. Comparaciones clave en las que el CENAM ha participado, en el período 2000-2011.

La Figura 2 muestra la distribución de estas KC según las categorías de CMC. Para demostrar trazabilidad de medición a través de la propia organización, cada INM requiere establecer sus CMC en las categorías 1, 2, y 3 que corresponden a purezas de sustancias, disoluciones inorgánicas y orgánicas, respectivamente. La categoría 4 es para gas, y se requiere demostrar sus capacidades de medición en pureza y la capacidad de preparar mezclas primarias de gases. Para las mediciones de pH (categoría 6) y conductividad electrolítica (categoría 7), se requiere establecer su sistema primario de medición correspondiente. Las categorías, a partir de la 8, están relacionadas con materiales de matriz, ya sea metales (8), materiales avanzados (9), fluidos biológicos (10), alimentos (11), combustóleo (12), sedimentos, etc. (13), otros (14) y lo más recientemente definida categoría de superficie (15). Para estas mediciones normalmente se requiere emplear los MRC de las categorías de 1 a 3, según sean sus orígenes de trazabilidad.

personal experto y con suficiente experiencia, así como con un sistema de calidad en operación. Mantener los sistemas de medición en buen estado de operación, implica tener los equipos

actualizados, y muchos de los sistemas que se establecieron en los primeros años han estado requiriendo de actualización continuamente. La decisión sobre cuáles sistemas deberían actualizarse, tiene la misma dificultad en definir en lo que se debe invertir, para mantener la competencia en cierta categoría de medición y ofrecer los servicios metrológicos correspondientes.

La estrategia para estas decisiones, gira alrededor de los servicios metrológicos con mayor demanda que el CENAM ofrece y en las necesidades específicas que requieren una atención especial para el país.

Un ejemplo muy claro es el caso de Canadá, en donde se integró el Instituto de Estudios Ambientales en el Instituto de Metrología dentro del programa de metrología en química cuya vasta experiencia en el desarrollo y certificación de los MRC en agua, tejido de pescado y sedimentos, permitió la aprobación de sus CMC desde el ciclo II en estos 3 campos que corresponden a la categoría 5 en agua, 10 en tejido de pescado y 13 en sedimento.

### 3.3 Materiales de referencia certificados

Sabiendo que los materiales de referencia juegan un papel muy importante en las mediciones químicas, el CENAM consideró, desde su inicio, que este campo era uno de los pilares de su programa de desarrollo.

De acuerdo a la experiencia en el desarrollo de los patrones de medición y en la producción de los materiales de referencia en estos años, se estima que apenas estamos cubriendo aproximadamente un 20 % de las necesidades prioritarias del país. Sin embargo, la demanda real del mercado no se conoce con claridad, pues México es un país considerablemente grande, con necesidades igualmente grandes y la estimación de éstas se realizó en el año 2007, con base a la cantidad de solicitudes de autorización del uso de patrones extranjeros, cuando no existían MRC disponibles en el CENAM. Previamente, el CENAM había realizado en el año 2000 una estimación del universo de los MRC necesarios, con base en la revisión de las

normas nacionales: NOM (norma obligatoria) y NMX (norma voluntaria), para estimar la posible demanda. Los requerimientos de MRC para fines de evaluación de la conformidad de las regulaciones y normas voluntarias en México se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Número estimado de MRC por sector. NOM se refiere a normas de aplicación obligatoria –equivalentes a regulaciones técnicas en otros países-; NMX se refiere a normas de aplicación voluntaria.

NOM	Total	NMX	Total
Ambiental	94	Químicos	203
Alimentos	28	Agricultura	138
Químicos	16	Alimentos	141
Bebidas	9	Plásticos	67
Servicios	6	Ambiental	53
Plásticos	5	Petroquímica	51
Otras manufacturas	5	Metales no ferrosos	40
Industria de hierro y acero	4	Equipos de control y medición	13
Petroquímica	2	Industria de vidrio	11
TOTAL	169	TOTAL	717

El CENAM ha desarrollado hasta la fecha 311 MRC. La estrategia de desarrollo de MRC tiene su base en la estimación inicial de las necesidades previstas por las normas vigentes, incluyendo calibrantes inorgánicos y sales para pH, que se distribuyen de acuerdo a las categorías de las CMC, como se muestra en la Figura 3.

El número de MRC vendidos por año muestra un rápido crecimiento desde el año del inicio de operaciones de la entidad mexicana de acreditación (ema) en el 2000 y un decremento a partir del año 2008, cuando se implementa el programa MRTC y se comienza a reflejar el efecto de la implantación de dicho programa con la empresa Mexicana Productos Químicos Monterrey (PQM) para pH.

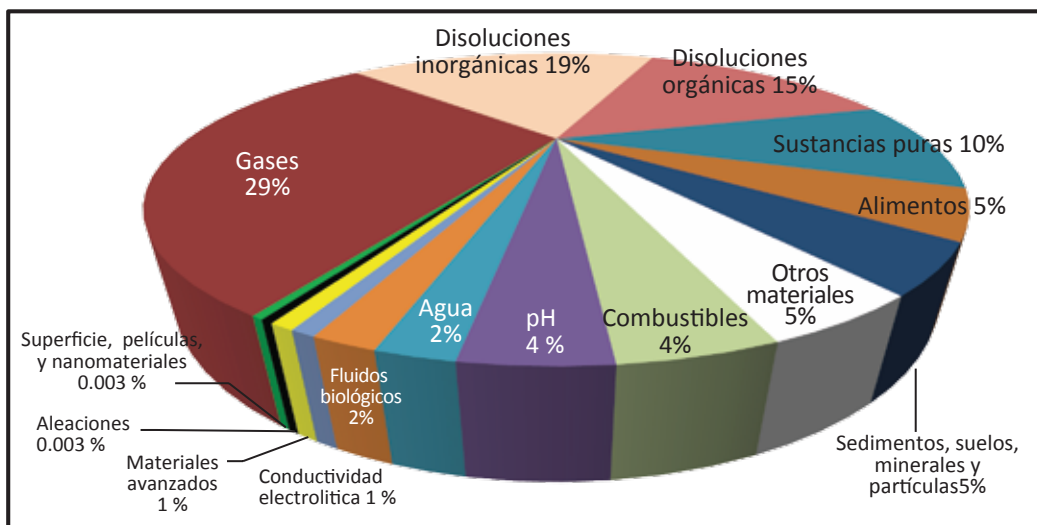


Figura 3. MRC desarrollados por categoría en el periodo 1994-2010.

Por otro lado surgió un cambio en la naturaleza de la carga de trabajo y un incremento en la misma al realizar el monitoreo continuo en los MRC, participar en las comparaciones internacionales, organizar ensayos de aptitud, ofrecer otros servicios analíticos y asesorías en metrología en química. Obviamente la preparación de los MRC en matriz compleja requiere de mayor tiempo en investigación y desarrollo para cumplir con los requisitos de las guías aplicables.

Reconociendo la limitación de la capacidad instalada actual del CENAM, sin incrementos desde el año 2000 en infraestructura y recursos humanos, para disponer oportunamente de los MRC, es necesaria una estrategia sobre la producción y certificación de los mismos, ya que no se esperan soluciones satisfactorias en el corto plazo.

Se encuentran en análisis varias opciones:

- Aumentar la capacidad instalada del CENAM.
- Fortalecer el programa de MRTC, que pudiera ser soportado con el sistema de acreditación de los productores de MR.
- Desarrollar un programa de acreditación con base en la Guía ISO 80- *Guidance for In-house Production of Reference Materials for Quality Control*.
- Desarrollar laboratorios designados de acuerdo al ARM del CIPM.

### 3.4 Formación de Recursos Humanos

La contratación y capacitación de personal especializado, en un período limitado, son las tareas más complejas para el

establecimiento de una organización, que debe mostrar su efectividad ante un acreedor tal como el Banco Mundial, al cual fue necesario mostrar los resultados en el período de 5 años del convenio comprometido. También fue necesario contar con personal con suficiente experiencia en metrología en química o al menos investigadores en química analítica, con los agravantes de una oferta salarial poco competitiva para el ámbito académico en México y del reto que significa el inicio de una nueva trayectoria. El personal seleccionado inicialmente, fue egresado de alguna carrera profesional relacionada con la química, preferentemente con posgrado, quienes obtuvieron capacitación principalmente en laboratorios primarios como el NIST de Estados Unidos, el LGC de Inglaterra, el PTB de Alemania, el NMIJ (antes NMIC) de Japón.

Un componente muy importante con el que se contó fue el convenio de colaboración con el NIST de 1992 a 1997, mediante el cual el CENAM recibía capacitación en México sobre el proceso de certificación de materiales de referencia, complementada con visitas de su personal al NIST con la figura de investigador visitante, con lo cual obtuvimos los beneficios por la participación de casi todos los miembros de su División de Química Analítica.

También tuvimos la oportunidad de conocer el nuevo enfoque del LGC, en el cual conocimos el aseguramiento de calidad para laboratorios analíticos, y el diseño de los laboratorios.



Del programa de metrología en química del PTB, iniciado de manera casi paralela al de CENAM, aprovechamos su desarrollo de los métodos primarios y de mayor jerarquía, en los campos de los gases, la electroquímica, orgánica, e inorgánica.

Una vez terminado el periodo de capacitación apoyado por el proyecto con el Banco Mundial, se instrumentó el Sistema Institucional de Desarrollo Profesional para la formación de investigadores (SIDEPRO), mediante el cual se apoyaron a los metrólogos para realizar estudios de posgrado con miras a fomentar el nivel de investigación a mediano y largo plazo.

Mediante este programa se ha logrado fortalecer la competencia en química analítica mediante la mejora del perfil profesional de un 25 % de los 49 metrólogos en los últimos 10 años.

#### **4. MECANISMOS DE INTERACCIÓN Y COLABORACIÓN CON OTRAS ENTIDADES**

##### **4.1 Laboratorios sectoriales**

México cuenta con laboratorios de referencia sectoriales con experiencia y excelente capacidad instalada, en donde se reconoce la autoridad técnica y jurídica de los mismos, en su respectivo sector.

El CENAM se propuso compartir parte de la responsabilidad metrológica con esos laboratorios, mediante una estrategia de colaboración, con el fin de conjuntar esfuerzos, infraestructura y conocimientos en metrología y buscar el establecimiento de programas de actividades, dentro de una estructura organizacional bien definida y soportada jurídicamente en su organización.

Parte de la responsabilidad de estos laboratorios radica en la elaboración de los materiales de referencia en matriz. Como resultado de la colaboración, cada laboratorio sectorial estaría capacitado para encargarse de coordinar las actividades de metrología en su sector, para armonizar la capacidad de medición de los laboratorios que tienen funciones específicas de la evaluación de la conformidad en su campo, mediante la realización de ensayos de aptitud, suministro de MR, etc., similares a las del CENAM, al nivel de exactitud adecuado del sector, mediante:

- El establecimiento y la conservación de patrones nacionales (en su caso).
- El establecimiento y la conservación de los sistemas de referencia de alta jerarquía.
- El desarrollo y la certificación de los materiales de referencia.
- La participación en pruebas de comparación internacionales en el marco del CCQM en magnitudes propias de su sector y a su capacidad de medición (en su caso).
- La organización de ensayos de aptitud o de comparaciones para laboratorios acreditados y/o autorizados para verificar la conformidad con las normas correspondientes a su sector.
- Los servicios de calibración y de análisis de alta confiabilidad en las magnitudes bajo su responsabilidad.

##### **4.2 Capacitación**

Las acciones de colaboración con varias entidades responsables de salud, sanidad agropecuaria y salud animal iniciaron en el 2004, para intercambiar experiencias en cuanto a análisis y metrología, procesos de certificación de MR. Destacan los logros con la Oficina de Servicio Nacional de Salud, Seguridad y Calidad de Productos Agrícolas (SENASICA) a través del Centro Nacional de Constatación de Salud Animal (CENAPA).

#### **5. PROGRAMA MRTC**

A partir del 2000 el CENAM inició un programa de certificación de materiales de referencia con productores de materiales de referencia candidatos, conocido como Programa MRTC (Materiales de Referencia Trazables Certificados) [10] inspirado en el programa NTRM del NIST para productores de mezclas de gases. El objetivo de este Programa es ampliar la disponibilidad de los MRC y desarrollar proveedores de MR de la industria nacional.

Este servicio del programa MRTC está reconocido en el ARM del CIPM como un servicio de diseminación del CENAM, para asignar el valor a los lotes de materiales producidos por terceros.

La intención del CENAM es ampliar la disponibilidad de MRC mediante este mecanismo del programa MRTC para todos los casos que cuentan con el método (potencialmente) primario. La ventaja que



este programa representa para el CENAM es asegurar la disseminación más eficiente por el proveedor comercial y dedicar sus esfuerzos a desarrollar otros parámetros de mayor demanda, por ejemplo en otros puntos de referencia en pH y conductividad electrolítica.

El CENAM mantiene la responsabilidad de la capacidad de medición y calibración a nivel primario, quedando la responsabilidad del desarrollo, producción, caracterización y distribución de los materiales de referencia candidatos MRTC, en el organismo productor o distribuidor; los valores certificados e incertidumbres asociados de sus propiedades se determinan por el CENAM sobre muestras representativas y se declaran por medio de un certificado de trazabilidad, aunque se pretende lograr en un futuro cercano que el proceso de certificación o de asignación del valor de referencia sea compartido entre el CENAM y el laboratorio productor. Este programa se encuentra por el momento operando en cuatro magnitudes.

#### 5.1 Disoluciones amortiguadoras de pH

Los MRTC de disoluciones amortiguadores de pH se desarrollaron con la empresa Productos Químicos de Monterrey (PQM) y después de 4 años de capacitación se pusieron a disposición de los interesados en el 2006.

#### 5.2 Mezclas de gases

El desarrollo y certificación de mezclas primarias de gases de referencia se han venido desarrollando con la empresa PRAXAIR DE MEXICO, S.A. DE C.V. desde 1996. El primer lote de MRTC fue el de óxido nítrico certificado en el 2004 y en el 2006 se certificaron dos mezclas de gas tipo gas natural. Estos productos se consideran importantes para los laboratorios que realizan mediciones de gas natural y consecuentemente evaluación del poder calorífico de los productos.

#### 5.3 Azufre en combustibles

Los MRTC para la medición de azufre total en combustibles fósiles han sido desarrollados por la compañía ARSA (actualmente Materiales de Referencia Instrumentos y Calibraciones S.A de C.V.) utilizando la espectrometría de fluorescencia de rayos X, con base en los métodos de ASTM, [11], [12] y [13], pero comparado con un método de jerarquía

mayor, en colaboración con el NMIJ de Japón.



Figura 4. Etiqueta y certificado de los MRTC de pH producidos por PQM.

5.4 Disoluciones calibrantes Inorgánicas espectrométricas y disoluciones de referencia multielementales de control Actualmente se encuentra en desarrollo un proveedor de materiales de referencia de disoluciones calibrantes inorgánicas en disolución acuosa, los cuales son requeridos por los laboratorios analíticos que realizan servicios de acuerdo a diversas normas y regulaciones técnicas, así como materiales de referencia multielementales de control, para su uso en el campo del análisis de agua residual de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, publicada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

## 6. COLABORACIÓN INTERNACIONAL

Uno de los factores de éxito para el desarrollo del programa de metrología en química del CENAM ha sido la colaboración por parte de la comunidad metrológica internacional. Después de 17 años, este espíritu de colaboración heredado por el CENAM está siendo practicado por cada uno de sus miembros hacia los países que requieren de alguna forma de colaboración para su desarrollo.

Las solicitudes de colaboración con el CENAM han sido atendidas ya sea en forma bilateral, triangular o multilateral. En forma bilateral, la Secretaría de Relaciones Exteriores ha establecido el mecanismo de colaboración para ofrecer

estadías de expertos o envío de los expertos al país solicitante. En forma triangular, el PTB a través de su Sección de Cooperación Técnica, ha implementado un mecanismo de colaboración con el CENAM y con un país tercero, para compartir las experiencias en la organización de los ensayos de aptitud con los países que desean organizarlos. En forma multilateral, la Organización de los Estados Americanos ha constituido la pieza clave de apoyo a los miembros del SIM.

Otras colaboraciones relevantes incluyen la preparación de MRC:

- De hidrocarburos poliaromáticos (PAH) e hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en suelo, con la colaboración del BAM/PTB desde 1996.
- De suero humano congelado, para la medición de glucosa y creatinina, para lo cual se contó con la colaboración del KRISS en la caracterización por la técnica de dilución isotópica con cromatografía acoplada con espectrometría de masas (IDMS). Este MRC fue empleado en un ensayo de aptitud en el 2000, en el que participaron cerca de 40 laboratorios, y sirvió para mostrar la importancia de los MRC para evaluar apropiadamente los reactivos de diagnóstico in-vitro [14], cuando justamente se inició la discusión sobre la trazabilidad de los kits de IVD, de acuerdo a la directiva europea, y se creó un Comité Conjunto de Trazabilidad de Laboratorios Médicos (JCTLM) entre el BIPM y el IFCC [15].

A partir del 2004 y hasta la fecha, el PTB y el CENAM han realizado trabajos conjuntamente en las mediciones de pureza de gas por espectroscopia, [16], así como en las mediciones inorgánicas, mediante métodos de dilución isotópica y de ICP-AES, con los cuales se han mejorado los sistemas primarios de inorgánica, así como los métodos de referencia y de medición en la certificación de las disoluciones calibrantes inorgánicas.

## 7. RETOS Y PERSPECTIVAS

El reto del CENAM en los próximos 5 años es mantener y consolidar las 285 CMC en la KCDB hasta el ciclo XI del 2010, en el sentido de mejorar la competencia, hasta demostrar un nivel comparable con el de los laboratorios de mayor tradición en las categorías de mayor relevancia para el

país, con el fin de coadyuvar con el desarrollo industrial y mejorar la competitividad del país, a la par de contribuir con el establecimiento de la capacidad de medición comparable internacional, como miembro pleno del CCQM desde el 2004.

El CENAM ha optado por desarrollar su capacidad de medición en diversas categorías, buscando a la vez un mecanismo de colaboración con los laboratorios expertos que puedan compartir la responsabilidad metrológica, cumpliendo con lo establecido en el ARM del CIPM. Las experiencias adquiridas hasta ahora y con el personal capacitado, permitirán fortalecer el mecanismo de colaboración y compartir la responsabilidad metrológica del país, sin menoscabo para enfrentar los nuevos campos para las mediciones biológicas, nanotecnológicas y de materiales.

También es urgente desarrollar complementariamente los MRC para el uso doméstico en los campos prioritarios para México, tales como alimentos, ambiental, para los que se requiere de una colaboración inter-institucional, o a través del mecanismo de la implementación del Programa de MRTC, trabajando con los productores mexicanos, o inclusive trabajar con los productores de MR acreditados, que permitan incrementar la disponibilidad, reducir costos y tiempo en la adquisición de los MRC.

A lo largo del tiempo, se ha hecho más patente el hecho de que la calidad de las mediciones depende de la experiencia del personal y a la vez de su conocimiento, de su continuidad y dedicación y sobre todo de su actitud de servicio con ética profesional.

## 8. AGRADECIMIENTOS

Se agradecen a los miembros del Área de Metrología de Materiales del CENAM su colaboración para producir este artículo, especialmente a Judith Sainz Uribe, María del Rocío Arvizu, J. Velina Lara Manzano, Norma González Rojano, Melina Pérez Urquiza y Mariana Arce Osuna.

También se expresa nuestro sincero agradecimiento a todos los asesores que compartieron y continúan compartiendo sus conocimientos con nosotros y nos enseñaron cómo hacer mediciones de calidad, así como los asesores tanto

nacionales y de extranjero, quienes nos orientaron y apoyaron en los momentos de decisión.

## 9. REFERENCIAS

- [1]. Estudios de impacto económico de la infraestructura metrológica, NIST: <http://www.nist.gov/director/planning/summary-studies.cfm>.
- [2]. Council Directive 96/23/EC, Residues of Veterinary Medicinal Products - Control and Monitoring 1996, Union Europea
- [3]. W. Richter, 1997, Primary methods of measurement in chemical analysis, Springer Verlag, Accred. Qual Assur 2, page :354-359.
- [4]. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAC AND OIML, 2010, International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM).
- [5]. <http://www.cenam.mx/patrones>, consultado el 21 de junio de 2011.
- [6]. KCDB/BIPM: <http://kcdb.bipm.org>
- [7]. [SIM.QM-S1 Final Report, 2008, 19 pages, Metrologia, 2009, 46, Tech. Suppl., 08001,](#)
- [8]. K57, [Metrologia, 2009, 46, Tech. Suppl., 08020](#)
- [9]. K50, [Metrologia, 2010, 47, Tech. Suppl., 08006](#)
- [10]. Programa MRTC: <http://www.cenam.mx/servicios/Programa> de Materiales de Referencia trazables.
- [11]. ASTM D4294-02 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy".
- [12]. ASTM D 2622- 98 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry".
- [13]. ASTM D5453-06 "Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by Ultraviolet Fluorescence"
- [14]. Melina Pérez, et. al. 2008, Use of Reference Values for the Proficiency Test Scheme in the Measurement of Glucose and Cholesterol in Human Serum, Proceedings of IMEKO International Conference
- [15]. Database on higher-order reference materials, measurement methods/procedures and services, Laboratory medicine and *in vitro* diagnostics, BIPM, <http://www.bipm.org/jctlm>
- [16]. Padilla-Viquez, Gerardo J.; Koelliker-Delgado, Jorge; Werhahn, O.; Jousten,

Karl; Schiel, D.: Traceable CO<sub>2</sub>-R(12) line intensity for laser-spectroscopy-based gas analysis near 2  $\mu$ m. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement Journal, Vol. 56, No. 2, April 2007, p. 529-533.

# LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN Y EL CUMPLIMIENTO CON LAS ESPECIFICACIONES

*Patricia Gatti<sup>1</sup> y Celia Puglisi<sup>2</sup>*

*Instituto Nacional de Tecnología Industrial*

*<sup>1</sup> Centro de Lácteos, <sup>2</sup> Programa de Metrología Científica e Industrial*

**RESUMEN:** El presente trabajo presenta la problemática a abordar al determinar el cumplimiento de productos de acuerdo a especificaciones. La importancia de considerar la incertidumbre de medición en los resultados de ensayo y la manera de expresar los mismos en un informe relacionándolo con los límites reglamentarios.. Trata además de indicar la necesidad de que la legislación fije criterios para la interpretación de los resultados analíticos cuando se trata de evaluar el cumplimiento con límites permitidos.

This paper shows the problems involved in assessing compliance of products in accordance with specifications. It also shows the importance of considering measurement uncertainty of the tests results and the way of expressing these results in a report, relating them with regulatory limits. It also states that it is necessary that the legislation set criteria for the interpretation of analytical results when trying to assess the compliance with specified limits.

**Palabras clave:** incertidumbre de medición, cumplimiento con especificaciones, regulaciones, control de productos, inspección.

## 1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de la conformidad puede definirse de una manera abarcativa, como una actividad llevada a cabo para determinar, directa o indirectamente, si un producto, proceso, sistema, persona u organismo cumple con estándares o requerimientos establecidos.

Una actividad en particular que algunas veces se denomina control de productos y otras veces inspección, determina si un producto cumple con un determinado requerimiento y se basa en mediciones.

La relación entre la incertidumbre de estas mediciones y el cumplimiento con los requerimientos ha sido objeto de muchas publicaciones. El Bureau Internacional de Pesas y Medidas ha elaborado un documento al respecto que hasta el presente está en el estado de discusión pública [www.bipm.org](http://www.bipm.org) [1] y también existen documentos elaborados por ILAC [2], la OIML [3], Eurachem [4] entre otros. En particular este aspecto ha sido especialmente contemplado en el área de alimentos [5].

Cuando se establecen especificaciones para determinados productos es necesario tener en cuenta que los parámetros que se regulan deben medirse utilizando métodos químicos, microbiológicos y físicos. Estos parámetros en muchos casos dependen del procedimiento de medición que se utilice. Adicionalmente, el muestreo siempre tiene una gran influencia en el resultado.

La legislación que fija límites permitidos debiera también especificar la manera de expresar e interpretar los resultados de las mediciones involucradas.

Se debieran establecer un mínimo de consideraciones básicas cuando se desarrolla una legislación, como por ejemplo las unidades en que debe expresarse el resultado, el número de cifras significativas, la incertidumbre de medición para demostrar que las cifras utilizadas son realmente significativas y la interpretación del resultado analítico con respecto al límite reglamentado.

En el trabajo citado en la ref. [5] se muestra el siguiente ejemplo:

Tabla 1. Número de cifras significativas a tener en cuenta al informar resultados e interpretarlos en relación a límites reglamentarios.

Especificación (independiente de las unidades)	Rango donde debe estar el resultado satisfactorio
1	0 a 1.4
1.0	0 a 1.04
1.00	0 a 1.004

De acuerdo con esta tabla, si la especificación es 1, sin decimales, el resultado satisfactorio puede estar entre 0 y 1.4 ya que si fuera 1.5 se podría redondear a 2. El mismo criterio aplica para las otras dos situaciones aquí mencionadas.

Cuando los resultados de ensayos de productos se encuentran muy cerca de los límites establecidos en la legislación, se presentan dificultades en la evaluación de la conformidad teniendo en cuenta la incertidumbre de medición.

En la referencia [4] se discute la necesidad de definir reglas para la toma de decisiones. Estas reglas deben describir como tener en cuenta el resultado de la medición y su incertidumbre para aceptar o rechazar un producto de acuerdo con determinadas especificaciones, como se muestra en la figura 1.

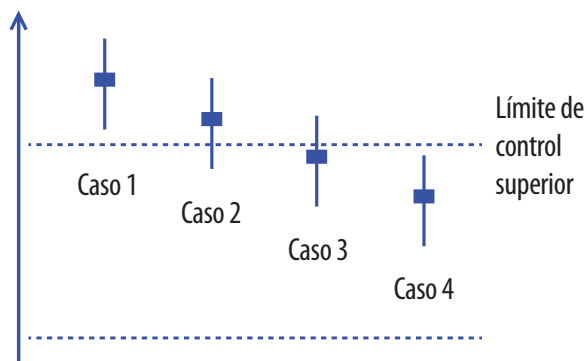


Figura 1. Caso 1: Resultado e incertidumbre fuera del límite. Caso 2: Resultado fuera del límite, incertidumbre dentro. Caso 3. Resultado dentro del límite, incertidumbre fuera. Caso 4. Resultado e incertidumbre dentro del límite.

Para los casos 2 y 3 es necesario definir si puede o no ser aceptado un resultado respecto de un límite de control. Esto solo puede decidirse por acuerdos, teniendo en cuenta el riesgo que representan. La legislación debería establecer como proceder en estos casos, definiendo una zona como se describe a continuación.

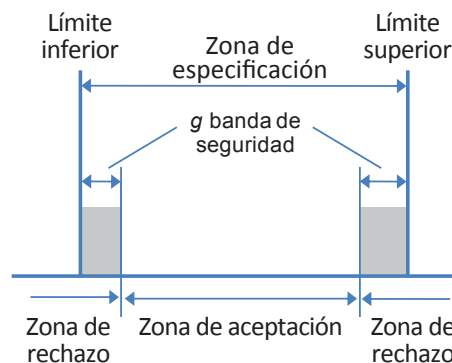


Figura 2. Zonas de aceptación y rechazo para el caso de límite superior e inferior simultáneos.

En la figura 2 se contempla la situación de una especificación que define un límite inferior y uno superior. En caso de que solo hubiera un límite superior o uno inferior, sería válido el mismo razonamiento considerando solo la mitad del gráfico.

El tamaño de la banda  $g$  depende del valor de la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión y se elige para cumplir con los requerimientos de las reglas de decisión establecidas. Por lo general el valor de  $g$  es función de la incertidumbre estándar de la medición del parámetro en cuestión, o un múltiplo de la misma, dependiendo del grado de seguridad que se quiera obtener.

## 2. EJEMPLOS

El INTI tiene un Programa de Pruebas de Evaluación de Productos ([www.inti.gob.ar/productos](http://www.inti.gob.ar/productos)) que consiste en el muestreo de productos de mercado y tiene como objetivo verificar parámetros de calidad de acuerdo a criterios reglamentarios (Código Alimentario Argentino para el caso de análisis de alimentos) y verificar si se cumplen las declaraciones del fabricante. De este programa se han tomado algunos ejemplos para ilustrar parte de la problemática que se presenta



cuando se deben tomar decisiones por medio de la medición de parámetros químicos, microbiológicos y/o físicos en alimentos y compararlos con las especificaciones.

### 2.1. Etiquetado nutricional

Se analizaron barras de cereales de distintas marcas. Las barras están compuestas por avena arrollada, arroz crocante, frutas secas o deshidratadas, emulsionante y antioxidante, sal, azúcar, con algunas variantes según las marcas.

Una etiqueta típica establece lo siguiente:

<b>Información Nutricional</b>	
Porción	(22 g)
<b>Valor energético</b>	<b>90 kcal = 378 kJ</b>
<b>Grasas totales</b>	<b>3,5 g</b>
Ácidos grasos saturados	1 g
Ácidos grasos monoinsaturados	1.7 g
Ácidos grasos poliinsaturados	0.5 g
Grasas Trans	0 g
Colesterol	0 mg
<b>Sódio</b>	<b>30 mg</b>
<b>Carbohidratos</b>	<b>13,5 g</b>
Azúcares	9 g
<b>Fibra dietaria</b>	<b>1 g</b>
<b>Proteínas</b>	<b>1 g</b>

Por lo general se considera que lo que especifica esta etiqueta es un valor promedio del contenido de todos los lotes del producto que fabrica la empresa y por lo tanto debe establecerse una tolerancia cuando se analiza un lote en particular. La Resolución 46/03 del Mercosur establece una tolerancia del 20 % para el cumplimiento con esta especificación en el caso de tener que aceptar o rechazar el producto.

Si se debiera definir si un producto cumple con lo declarado en su etiqueta, sería necesario tomar en cuenta esta tolerancia.

### 2.2 Leche Ultra Alta Temperatura

La materia grasa es uno de los macrocomponentes de la leche y es importante desde el punto de vista de las calorías que aporta y de la influencia en el sabor. La concentración de la materia grasa en la leche es el criterio que se utiliza para su clasificación en entera, parcialmente descremada y

descremada, de acuerdo con lo que establece el Código Alimentario Nacional. Esta clasificación es importante desde el punto de vista nutricional y las recomendaciones de salud a los consumidores.

En este caso el número de cifras significativas con las que se exprese el resultado en la medición del contenido de grasa es crítico, teniendo en cuenta los límites que definen la clasificación (ver Tabla 1).

Tabla 2, Contenido de grasa

Tipo de leche	Contenido de grasa (g/cm <sup>3</sup> )
Entera	Mínimo 3.0
Parcialmente descremada	0.6 – 2.9
Descremada	Máximo 0.5

El método de ensayo de este parámetro tiene por lo general una incertidumbre asociada que permite expresarlo con dos cifras significativas. Como ejemplo, si el valor medido es de  $2,95 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$  para el caso de una leche entera, se plantea una dificultad en la toma de decisiones, por tratarse de una situación como el caso 3 de la figura 1. La decisión de aceptación o rechazo no está respaldada por una banda de seguridad contemplada en la reglamentación.

### 2.3 Puré de tomate envasado en Tetra Brik

Con la denominación genérica de "Concentrados de tomate", se entienden los productos obtenidos por concentración del jugo y pulpa que normalmente contienen en sus proporciones naturales los tomates frescos, maduros, sanos, limpios, tamizados a través de una malla no mayor de 1mm, envasados en un recipiente bromatológicamente apto, cerrado herméticamente y sometidos a esterilización industrial. Artículo 946 - (Res N° 197, 6.06.95) del Código Alimentario Argentino (CAA).

La determinación extracto seco libre de cloruro de sodio se realiza por diferencia del extracto seco según la Norma IRAM 15709 y el valor de cloruro de sodio según método de Mohr.

Sus consecuencias son netamente comerciales. El no cumplimiento de los valores establecidos en la legislación no es perjudicial para la salud del consumidor.

A continuación se presentan los valores que el CAA reconoce para los concentrados de tomate:

**Tabla 3. Concentrados de tomate según extracto seco libre de cloruro de sodio.**

Concentrados de Tomate	Extracto Seco libre de Cloruro de Sodio %
Puré de Tomate	8,37 – 11,99
Salsa de Tomate	12 – 15,99
Extracto Simple de Tomate	16 - 28
Extracto Doble de Tomate	28,1 - 36
Extracto Triple de Tomate	mayor de 36
Extracto Desecado de Tomate	mayor de 80

En la Tabla 3 puede observarse que la reglamentación no presenta uniformidad en el número de cifras significativas al expresar los límites para cada producto.

Si se aplica un criterio como el mencionado en la Tabla 1, no se observan diferencias entre los valores extremos entre productos, tales como de 11,99 y 12, y también entre 15,99 y 16. Esta situación conduce a dificultar la toma de decisiones para caracterizar el producto.

En la referencia (6) se describe la tarea emprendida por los países de la Comunidad Europea para generar documentos que permitan una interpretación uniforme de las regulaciones y la introducción de normativa para establecer sistemas de calidad en los laboratorios de análisis de alimentos.

### 3. CONCLUSIONES

- A la hora de tomar decisiones es sumamente importante contar con información completa

de las reglamentaciones y definir la banda de seguridad con que se desea trabajar.

- Los resultados de los ensayos deben expresarse con la incertidumbre de la medición asociada y con la cantidad de cifras significativas que correspondan en relación con dicha incertidumbre.
- Para los casos en que el valor del resultado (considerando su incertidumbre) no este totalmente aceptado o rechazado, (casos 2 y 3 de la figura 1) seria importante considerar el “riesgo que se desea asumir” a la hora de dar un dictamen. Ese riesgo puede tener que ver con la protección del consumidor en algunos casos en que el parámetro medido sea de riesgo para la salud o bien tener implicancias comerciales.

### 4. REFERENCIAS

- [1]. Evaluation of measurement data. The role of measurement uncertainty in conformity assessment. Draft JCGM 106 (2009).
- [2]. ILAC - Guidelines on the Reporting of Compliance with Specification [http://www.ilac.org/documents/ILAC\\_G8\\_03\\_2009.pdf](http://www.ilac.org/documents/ILAC_G8_03_2009.pdf)
- [3]. OIML - The Role Of Measurement Uncertainty In Conformity Assessment Decisions In Legal Metrology [http://www.keikoren.or.jp/oiml/20090714-2\\_en.pdf](http://www.keikoren.or.jp/oiml/20090714-2_en.pdf)
- [4]. EURACHEM - Use of uncertainty information in compliance assessment [http://www.measurementuncertainty.org/pdf/Interpretation\\_with\\_expanded%20uncertainty\\_2007\\_v1.pdf](http://www.measurementuncertainty.org/pdf/Interpretation_with_expanded%20uncertainty_2007_v1.pdf)
- [5]. Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU food and feed legislation, with particular reference to community legislation [http://ec.europa.eu/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling\\_analysys\\_2004\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling_analysys_2004_en.pdf)
- [6]. Preparation of a working document in support of the uniform interpretation of legislative standards and the laboratory quality standards prescribed under Directive 93/99/EEC <http://ec.europa.eu/food/>

INFOSIM IS A PUBLICATION ISSUED BY THE INTERAMERICAN METROLOGY SYSTEM (SIM), FINANCED AS A PART OF THE PROJECT "ENHANCING NATIONAL MEASUREMENT INFRASTRUCTURE IN THE AMERICAS" OF THE ORGANIZATION OF AMERICAN STATES (OAS).

PARTIAL OR TOTAL REPRODUCTION OF ITS CONTENTS IS AUTHORIZED AS LONG AS CREDIT IS GIVEN TO THE SOURCE.

September 2011

*INFOSIM ES UN MEDIO DE COMUNICACIÓN Y DIVULGACIÓN DEL SISTEMA INTERAMERICANO DE METROLOGÍA (SIM), FINANCIADO COMO PARTE DEL PROYECTO "ENHANCING NATIONAL MEASUREMENT INFRASTRUCTURE IN THE AMERICAS" DE LA ORGANIZACIÓN DE ESTADOS AMERICANOS (OEA).*

*SE AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DEL CONTENIDO MENCIONANDO LA FUENTE.*

*Septiembre 2011*



# INFOSIM

INFORMATION | INFORMES

km 4,5 carretera a Los Cués, El Marqués, Qro. C.P. 76246, Querétaro, México

Tels. +52 (442) 211 05 70 • Fax: +52 (442) 211 05 68

***[www.sim-metrologia.org.br](http://www.sim-metrologia.org.br)***