

ISBN: 978-958-56773-3-3



9 789585 677333

# Guía de trazabilidad metrológica

Mediciones de Cadmio en la cadena de cacao  
**INM/GTM I/01**

Bogotá

2020 - 09 - 14

Versión No.1

# Guía de trazabilidad metroológica

Mediciones de Cadmio  
en la cadena de cacao



INSTITUTO NACIONAL  
DE METROLOGÍA

Director General

**Edwin Arvey Cristancho Pinilla**

Secretario General

**Rodolfo Manuel Gómez Rodríguez**

Subdirectora de Innovación  
y Servicios Tecnológicos

**Erika Bibiana Pedraza Guevara**

Subdirector de Metrología Física

**Álvaro Bermúdez Coronel**

Subdirector de Metrología  
Química y Biomedicina

**Diego Alejandro Ahumada Forigua**

Jefe Oficina Asesora de Planeación

**Adriana Montenegro Bernal**

Embajada de Suiza  
Cooperación Económica  
y Desarrollo (SECO)  
Embajadora de Suiza

**Hon. Yvonne Baumann**

Jefe de la Cooperación Económica  
y Desarrollo

**Christian Brändli**

SWISSCONTACT

Representante Legal para Colombia

**Norma Cecilia Rivera del Piélagó**

Programa Colombia + Competitiva  
Coordinadora General del Programa  
Colombia + Competitiva

**Claudia Sepúlveda**

EDICIÓN Y REDACCIÓN

**Yeraldin Aguilar A.**

**Diego A. Ahumada F.**

**Ronald O. Cristancho A.**

**Carlos A. España S.**

**Henry Torres Q.**

FOTOGRAFÍAS

**Andrés M. Castillo F.**

**Luisa J. Bernal R**

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

**.Puntoaparte Editores**

Coordinación editorial

**Andrés Barragán**

Dirección de arte y diseño

**Andrés Álvarez**

[www.puntoaparte.com.co](http://www.puntoaparte.com.co)

...

Ilustración

Shutterstock.com

...

Para más información y solicitud  
de copias, contacte a:

Instituto Nacional de Metrología

Av. Cra. 50 No. 26 – 55 Int. 2 CAN

Bogotá D.C – Colombia

Tel: +57 1 254 22 22

[www.inm.gov.co](http://www.inm.gov.co)

2021

ISBN (digital): 978-958-56773-3-3

## AGRADECIMIENTOS

Esta guía es el resultado del trabajo conjunto entre el Instituto Nacional de Metrología de Colombia - INM, y miembros de la Red Colombiana de Metrología - RCM.

La elaboración de este documento, fue posible gracias a el apoyo de Claudia J. Cuervo, Claudia J. Sepúlveda y Miguel A. Pérez de Swisscontact Colombia; y de Andrea C. Montenegro, Estefanía Rodríguez S. y Yeni Rodríguez G. de Agrosavia. Así mismo, queremos extender el agradecimiento a Juliana Barrios, Jhon Leguizamón, Sandra Mendoza, Paula Sánchez y Juliana Serna, del Instituto Nacional de Metrología.

El equipo de trabajo extiende sus sinceros agradecimientos a Colombia Productiva, Ministerio de Comercio, Industria y Turismo, así como todas las entidades, instituciones y empresas que participaron y cuyo grano de arena, permite hoy entregar el presente documento especialmente a (orden alfabético):

- AGRILAB Laboratorios S.A.S.
- Casa Luker S.A.
- CIAT
- Colcocoa S.A.S.
- Compañía Nacional de Chocolates S.A.
- CRCI Risaralda
- FEDECACAO
- KU Leuven
- Laboratorio de Aguas y Suelos, Facultad de Ciencias Agrarias, UNAL
- Laboratorio Químico de Consultas Industriales, UIS
- Química S.A.S.
- SENA
- Universidad Jorge Tadeo Lozano
- Universidad Nacional de Colombia
- Universidad Tecnológica de Pereira

# Guía de trazabilidad metrológica

Mediciones de Cadmio  
en la cadena de cacao  
**INM/GTM I/01**

Bogotá

2020 - 09 - 14

Versión No.1

# Contenido



7

**Trazabilidad  
metrológica**

Pag. 26

9

**Utilidad de  
los materiales  
de referencia  
y materiales  
de referencia  
certificados**

Pag. 41

8

**Materiales de  
referencia**

Pag. 29

6

**Mediciones  
de cadmio en  
la cadena de  
cacao**

Pag. 20

10

**Referencias  
bibliográficas**

Pag. 48

1

# Glosario de términos

Los siguientes términos son tomados del  
vocabulario internacional de metrología [1]



**Sistema Internacional de Unidades:** Sistema de magnitudes basado en las siete magnitudes básicas: longitud, masa, tiempo, corriente eléctrica, temperatura termodinámica, cantidad de sustancia e intensidad luminosa.

**Material de referencia:** Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

**Material de referencia certificado:** Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

**Probabilidad de cobertura:** Probabilidad de que el conjunto de los valores verdaderos de un mensurando esté contenido en un intervalo de cobertura especificado.

**Factor de cobertura:** Número mayor que uno por el que se multiplica una incertidumbre típica combinada para obtener una incertidumbre expandida.

**Trazabilidad Metrológica:** Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

**Procedimientos de medida:** Descripción detallada de una medición conforme a uno o más principios de medida y a un método de medida dado, basado en un modelo de medida y que incluye los cálculos necesarios para obtener un resultado de medida.

**Incertidumbre:** Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.



**Validación:** Verificación de que los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto

**Verificación:** Aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados.

**Calibración:** Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

**Exactitud:** Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando

**Veracidad:** proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia.

**Precisión:** Proximidad entre los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de una misma propiedad bajo condiciones especificadas, las cuales pueden ser:

**Condición de Repetibilidad:**

Condición de medición que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medición, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas de la misma propiedad en un periodo corto de tiempo.

**Condición de Precisión intermedia:** Condición de medición

que incluye el mismo procedimiento de medición, el mismo lugar y mediciones repetidas de la misma propiedad durante un periodo amplio de tiempo y que puede incluir otras condiciones que involucren variaciones.

Condición de Reproducibilidad: Condición de medición que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medición y mediciones repetidas de la misma propiedad.

# Objetivo

Establecer lineamientos para el aseguramiento de la trazabilidad metrológica en las mediciones de cadmio en diferentes etapas de la cadena con el fin de asegurar que estas puedan ser confiables y aceptadas a nivel mundial.

# Alcance

Esta guía describe las actividades para lograr el aseguramiento de la trazabilidad metrológica en el desarrollo de las mediciones de cadmio, a partir de la comparación directa con Materiales de Referencia Certificados (MRC). Está dirigida a las personas interesadas en la medición del Cd en el cacao y puede usarse como referencia al momento de establecer la trazabilidad de sus determinaciones a nivel de laboratorios de ensayo.



**ADVERTENCIA**
  
 Esta máquina funciona con ACEITE
   
 y debe cambiarse cada
   
 tres (3) meses. Los datos de
   
 la tarjeta de cambio
   
 AL POR LOS CUBIERTOS
   
 NO SON RESPONSABLES
   
 por el cambio
   
 en el propietario.

INM
   
 Instituto Nacional de Metrología
   
 de Colombia



# Abreviaturas, siglas y símbolos

<b>MR</b> .....	Material de Referencia	<b>CIPM</b> .....	Comité Internacional de Pesos y Medidas
<b>MRC</b> .....	Material de Referencia Certificado	<b>JCTLM</b> .....	Comité Conjunto de Trazabilidad en la Medicina de Laboratorio
<b>ONAC</b> .....	Organismo Nacional de Acreditación de Colombia	<b>SI</b> .....	Sistema Internacional de Unidades
<b>EPA</b> .....	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos	<b>IDA</b> .....	Análisis de dilución isotópica
<b>ISO</b> .....	Organización Internacional de Normalización	<b>MAE</b> .....	Digestión asistida por microondas
<b>AOAC</b> .....	Association of Official Analytical Chemists	<b>AAS</b> .....	Espectroscopía de Absorción Atómica, técnica instrumental
<b>NMKL</b> .....	Comité Nórdico sobre Análisis de los Alimentos	<b>FAAS</b> .....	Espectroscopía de Absorción Atómica de llama, técnica instrumental
<b>EN</b> .....	Normas Europeas	<b>GF-AAS</b> .....	Espectroscopía de Absorción Atómica de horno de grafito, técnica instrumental
<b>CITAC</b> .....	Cooperación Internacional para la Trazabilidad en Química Analítica	<b>ICP-MS</b> .....	Espectrometría de Masas - Plasma Acoplado Inductivamente
<b>ISO/REMCO...</b>	Comité de Materiales de Referencia	<b>ICP-OES</b> .....	Espectroscopía de Emisión Óptica- Plasma Acoplado Inductivamente
<b>BIPM</b> .....	Oficina Internacional de Pesos y Medidas		
<b>MRA</b> .....	Acuerdos de Reconocimiento Mutuo		

# Marco conceptual

A partir del desarrollo industrial y tecnológico propio de nuestros días, se ha puesto en evidencia la necesidad del aseguramiento de la calidad, con el ánimo de garantizar la confiabilidad de las características de los productos y/o servicios lanzados al mercado.

**T**al nivel de confiabilidad se obtiene a partir de la comparación de los valores atribuibles a estas propiedades a través de una o más comparaciones con una serie de patrones nacionales e internacionales. Lo anterior, a grandes rasgos se puede evidenciar a través de la trazabilidad metrológica de los resultados de medición, teniendo en cuenta que, en este contexto, la cima de tal comparación es un valor, propiedad de un objeto material o constante fundamental relacionada con el sistema internacional de unidades (SI) a través de la magnitud correspondiente [2].

De esta manera, la trazabilidad metrológica se define como “cadena ininterrumpida de comparaciones y mediciones con sus incertidumbres asociadas”. Es decir, que existe una referencia final, cuyo nivel de jerarquía es mayor y es la que inicia la cadena de trazabilidad asociada al resultado de una medición. Se deduce pues, que una medición confiable es aquella que posee una incertidumbre de medición y que dentro del proceso de estimación de la misma, se contempla la inclusión de una referencia de medición aceptada como fuente de incertidumbre [3].

La confiabilidad del resultado de una medición es el factor de mayor importancia para la toma de decisiones por parte de los entes comerciales. Es así, como por ejemplo, en el marco de la evaluación de

la conformidad, se entiende que el resultado de una medición es una declaración de conformidad, en el evento en que cumpla o se incumpla con un requisito establecido, ya sea en normas, regulaciones y/o requisitos exigidos por el mercado. En este escenario, actores como los institutos nacionales de metrología, institutos designados, los productores de materiales de referencia y los laboratorios de calibración acreditados tienen la responsabilidad de diseminar la trazabilidad metrológica a otros usuarios. Tal actividad es realizada por medio del establecimiento de patrones de medición (primarios y secundarios), la certificación de materiales de referencia y la calibración de los instrumentos de medición. Por su parte, los laboratorios de ensayo acreditados, apoyándose en estas herramientas, deben garantizar la calidad de los productos y servicios que ofrecen al mercado [2].

Así pues, en este documento se establecen algunas pautas sobre como relacionar los resultados de las mediciones de Cd en cacao por parte de los laboratorios nacionales, contribuyendo de esta manera, al mejoramiento de la confiabilidad de sus resultados de medición para cumplir los requisitos establecidos en la NTC-ISO/IEC 17025-2017 [4] y de esta manera incrementar la competitividad del comercio nacional de cacao en virtud de las nuevas regulaciones internacionales sobre Cd [5].

# 5.1

## Trazabilidad metrológica y procedimientos de medición

En el contexto de un laboratorio de ensayo que desea ofrecer un servicio de medición de Cd en muestras de cacao a partir del desarrollo de su procedimiento de medición "P", se deben tener en cuenta aspectos como los siguientes [3]:



### *Método de medida*

referido no solo a la técnica instrumental, sino a una secuencia lógica de las operaciones que son realizadas durante el proceso de medición. Por ejemplo, para la medición de Cd en extractos de cacao por ICP-MS, se requieren las siguientes operaciones: **i)** verificar el suministro del gas de trabajo, **ii)** encender la extracción y el sistema de enfriamiento, **iii)** prender y estabilizar el plasma, **iv)** lavar el nebulizador y la cámara ciclónica, **v)** verificación instrumental del equipo, **vi)** montaje de la secuencia de medición, **vii)** análisis de las muestras, **viii)** apagado del equipo y **ix)** tratamiento de resultados.

### *Principio de medida*

se refiere al fenómeno usado como base para el proceso de medición, como por ejemplo la transición energética desde el estado base hacia el primer estado permitido de **los átomos de Cd a 228.8 nm**, durante la medición por absorción atómica.

### *Procedimiento de medición*

es la descripción detallada y debidamente documentada del método de medida del paso II. Adicionalmente, debe incluir un modelo de medida en el que se indiquen los cálculos necesarios para la obtención del resultado incluyendo su incertidumbre.

Puede observarse que el producto final de esta secuencia de pasos implementada por un laboratorio usando su procedimiento "P" es el resultado final de medición **que para nuestro caso es la cantidad de Cd en presente en el extracto de cacao**, cuyos parámetros de calidad son su precisión, veracidad y su incertidumbre asociada, por lo cual la validación/verificación toma un rol fundamental durante este proceso.

De esta manera, el resultado obtenido por un laboratorio, la magnitud que se determina y sus variables de influencia deben ser trazables al sistema internacional de unidades a través de

**A**

**El uso de instrumentos de magnitudes físicas calibrados.**

**B**

**El uso de un material de referencia certificado.**

**C**

**Uso de métodos validados o verificados.**

La primera vía (**A**), se obtiene a través del uso de laboratorios acreditados o institutos nacionales de metrología; mientras que la vía (**B**) se logra a través de la adquisición y buen uso de materiales de referencia certificados, por un organismo autorizado o acreditado bajo ISO/IEC 17034:2016.



# 5.2

## Materiales de referencia certificados (MRC)

La Figura 1 (A y B), permite observar la manera en la que un material de referencia certificado puede relacionarse con el sistema internacional de unidades a partir de la propiedad declarada en su certificado. Así mismo, se tiene que un MRC puede ser:

### I) PRIMARIO

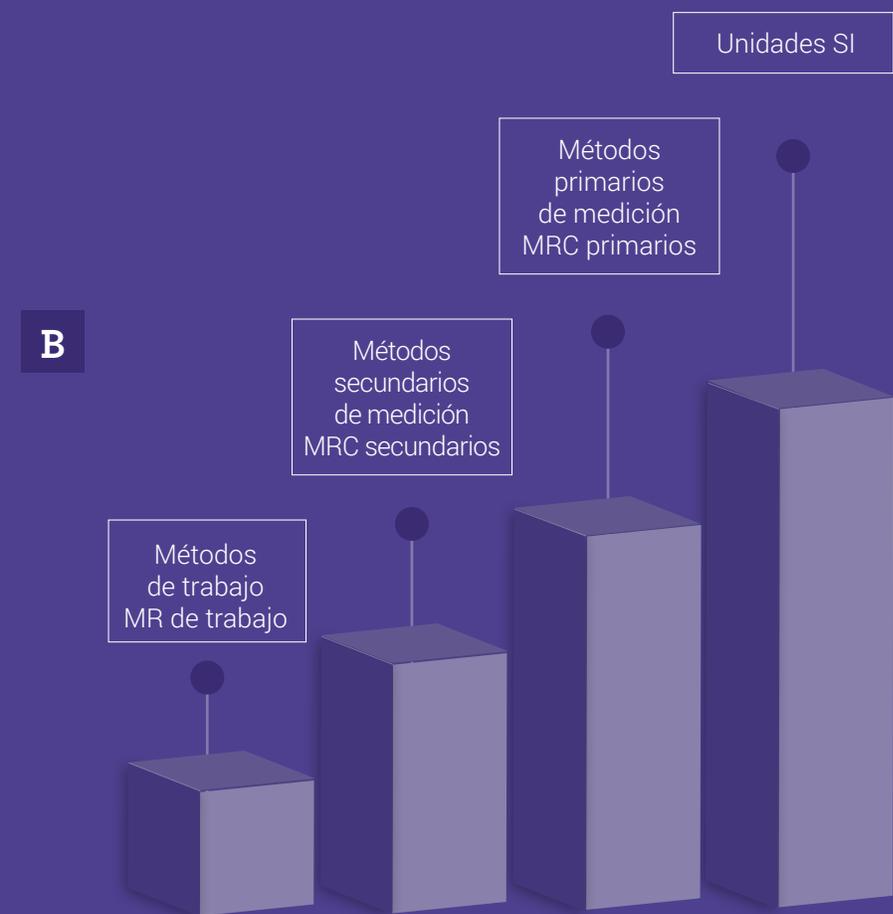
si éste es caracterizado usando uno o varios métodos de medida primarios, como lo son la Coulometría o el análisis de dilución isotópica (IDA), en unas condiciones muy específicas de medición.

### II) SECUNDARIO

si el MRC es caracterizado por uno o varios métodos de medida que hacen uso de materiales de referencia primarios. Por ejemplo, el SRM 3108 de NIST [6] es una disolución de Cd de  $10\,007\text{ mg/g} \pm 0.027\text{ mg/g}$  cuyo valor fue certificado por ICP-OES.



**Figura 1:** (A) Esquemas de diferentes tipos de materiales de referencia de acuerdo a medición; B): Esquema jerárquico de los métodos de medición en metrología [1]



De esta manera el laboratorio de ensayo puede usar el tipo de MRC que se ajuste a sus necesidades de medición y capacidad económica, para asegurar trazabilidad metrológica a sus resultados. Sin embargo, en el contexto de la metrología química los más comunes son los MRC secundarios caracterizados por la combinación de técnicas instrumentales, como puede ser ICP-OES, ICP-MS, fluorescencia de rayos x, activación neutrónica, entre otros [7].

Así mismo estos MRC secundarios pueden ser; i) tipo estándares para calibración, donde el analito está presente en su forma más pura o disuelto en un solvente (generalmente en medio ácido) y ii) materiales de referencia en matriz, donde, el analito está contenido en un material que puede ser un alimento, suelo, suero, entre otros [8].

# Mediciones de cadmio en la cadena de cacao

La medición de Cd en agua, suelos, sedimentos, material vegetal, en grano de cacao o en producto final, tiene que ver con la movilidad de esta especie desde el suelo hacia la planta.

Este fenómeno a su vez  
esta favorecido por

i

**El pH del suelo.**

ii

**El potencial redox.**

iii

**La cantidad de materia orgánica, entre otros [9]**

Por lo cual, en un ambiente determinado, el Cd puede estar presente en uno o en varios de estos medios en función del ambiente químico particular. De esta manera, es necesario el desarrollo de metodologías para la detección de Cd en estas matrices.

Así mismo, durante la revisión no se encontraron métodos oficiales para la detección de Cd en material vegetal. Lo más cercano es el AOAC 975.03 [10] en el cual se realiza la digestión de las cenizas del material vegetal y el extracto obtenido es usado para la detección de elementos mayores por FAAS. La Tabla 1 presenta un resumen de los principales métodos.

**Tabla 1:** Resumen de métodos de medición utilizados para la determinación de Cd en suelos, sedimentos, material vegetal y en granos de cacao [10,11]

Método	Técnica	Analito	Matriz	Tipo Digestión
ISO 5961	FAAS	Cd	Agua	No especificada
ISO 8288	FAAS	Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb	Agua	No especificada
EPA-6020**	ICP-MS	Varios elementos, entre ellos Cd	Agua	No aplica, se preservan las muestras con acidificación
EPA-6010D**	ICP-OES	Varios elementos, entre ellos Cd	Agua	No aplica, se preservan las muestras con acidificación
AOAC 975.03	FAAS	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, K y Zn	Material vegetal	Húmeda a partir de secado del material de partida

Método	Técnica	Analito	Matriz	Tipo Digestión
EPA Method 7130**	AAS inyección directa	Cd	Suelos	Húmeda con HNO <sub>3</sub>
EPA Method 7131A**	GF-AAS	Cd	Suelos	Húmeda con HNO <sub>3</sub>
AOAC 999.10 EN 14084	GF-AAS FAAS	Cd, Pb	Productos alimenticios*	Digestión asistida por microondas
AOAC 999.11 EN 14082	GF-AAS FAAS	Pb, Cd, Zn, Cu y Fe	Productos alimenticios*	Húmeda a partir de las cenizas del material
EN 14083	GF-AAS	Pb, Cd, Cr y Mo	Productos alimenticios*	Asistida por presión
NMKL 139	GF-AAS	Pb, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn y Ni	Productos alimenticios*	Húmeda a partir de las cenizas del material
EN 15763	ICP-MS	As, Cd, Hg y Pb	Productos alimenticios*	Asistida por presión
AOAC 2013.06	ICP-MS	As, Cd, Hg y Pb	Productos alimenticios*	Asistida por presión
AOAC 2015.01	ICP-MS	As, Cd, Hg y Pb	Productos alimenticios*	Asistida por microondas

\*Incluye cacao y sus derivados

\*\*Estos métodos se relacionan como referencias de medición para los laboratorios, Sin embargo debe tenerse en cuenta que no son normativos.

Como puede observarse en la tabla anterior, las principales metodologías para la determinación de Cd se basan en técnicas instrumentales como absorción atómica (AAS), fundamentalmente, de llama (FAAS) y de horno de grafito (GF-AAS), y en plasma acoplado inductivamente (ICP), que puede ser con detección de espectrometría de masas (ICP-MS) o detección óptica (ICP-OES).

De otra parte, los métodos desarrollados en matrices como suelos, material vegetal y alimentos requieren

procesos de digestión que pueden ser: i) húmeda, luego de secado por cenizas, ii) asistida por presión, iii) asistida por microondas y iv) abierta por plancha. Todos ellos son realizados antes de la detección [11].

En general los agentes oxidantes más utilizados para son: i) HNO<sub>3</sub> en concentraciones desde 1% hasta 70% mezclado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en relación 4:1, ii) HCl concentrado, iii) HF concentrado, iv) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, vi) agua regia y vii) HClO<sub>4</sub> [13], [14].

# 6.1

## Generalidades en la medición en suelos

Se encontró que la determinación de Cd en suelos es realizada por AAS con una etapa previa de digestión en vía húmeda usando como agente oxidante  $\text{HNO}_3$  [12]. El método EPA 7130 [15] con inyección directa de la muestra es usado para la determinación de Cd en extractos de suelos entre 0.05 y 2 mg L<sup>-1</sup>, mientras que el EPA 7131 [16]

al basarse en GF-AAS es más sensible y tiene un intervalo de medición de 0.1 a 10 µg L<sup>-1</sup>. No se encontró una metodología para la detección de muestras de suelo con contenidos de Cd mayores a 2 mg L<sup>-1</sup>, pero si metodologías de medición que usan agua regia como agente de extracción para esta matriz [14]

# 6.2

## Generalidades en la medición en agua

Se tiene que la detección de Cd en muestras de agua sometida a procesos de acidificación es realizada por AAS e ICP. El método ISO 5961 [17] está basado en AAS con atomización por llama (FAAS) y en calentamiento electrotérmico (ETAAS).

De otra parte, el método ISO 8288 [18] está desarrollado para la determinación de Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb por FAAS usando tres variantes experimentales: i) inyección directa de la muestra, ii) Detección con posterior acomplejamiento usando ácido 4-amino-2,4-pirrolidindicarboxílico (APDC) y luego extracción con 4-metil-2-pentanona (MIBK) y iii) Detección con posterior acomplejamiento usando hexametilen-ditiocarbamato (HMDC) y finalmente, extracción con DIPK-xileno.

También se usa la técnica ICP para la detección de Cd en esta matriz. El método EPA-6020A [19] consiste en la detección de Cd y otros 22 elementos por ICP-MS en muestras de agua entre 0.1 y 1.0 µg L<sup>-1</sup> usando las especies <sup>6</sup>Li, <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In, <sup>159</sup>Tb, <sup>165</sup>Hf y <sup>209</sup>Bi como estándar interno.

Así mismo, el método EPA-6010D [20] es usado para la determinación de Cd y otros 15 elementos por ICP-OES en muestras de agua.

Estos dos métodos son complementarios entre sí y en ambos se hace corrección por blanco, así como el uso de materiales de referencia como control de calidad. Estos métodos son referencias y no son métodos normativos.

# 6.3

## Generalidades en la medición en cacao y derivados

Durante la revisión no se hallaron métodos oficiales específicos para la detección de Cd en granos de cacao y sus derivados. Sin embargo, si se encontraron varios para productos alimenticios, en cuya clasificación se encuentra esta matriz, dado que el concepto de alimentos según el Codex Alimentarius [11] es “toda sustancia, elaborada, semielaborada o bruta, que se destina al consumo humano, incluidas las bebidas, el chicle y cualesquiera otras sustancias que se utilicen en la fabricación, preparación o tratamiento de los alimentos, pero no incluye los cosméticos ni el tabaco ni las sustancias utilizadas solamente como medicamentos”. Todos los métodos descritos a continuación incluyen una etapa de digestión previa a la medición de Cd.

El método AOAC 999.10 [21] aplica para la detección de Cd y Pb por GF-AAS y FAAS en alimentos variados como hígado, músculo de bovino, pescado, hongos, entre otros. Los extractos de estas muestras son obtenidos por digestión asistida por microondas (MAE) usando una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agentes de extracción. El método EN 14084 está basado en el AOAC 999.10.

Por su parte, el método AOAC 999.11 [22] aplica para la detección de Cd, Pb, Cu, Fe y Zn por GF-AAS y FAAS en productos alimenticios como hígado, pescado picado y suplementos dietéticos. Los extractos son obtenidos por digestión húmeda a partir de las cenizas de estas muestras. Los métodos EN 14082 y NKL 139 están basados en el AOAC 999.11

Tanto la norma AOAC 999.10, AOAC 999.11, AOAC 2013.06 como la AOAC 2015.01, contienen resultados de ensayos colaborativos que soportan su desarrollo en las matrices que especifican en sus respectivos alcances.

Por su parte, el método EN 14083 [23] aplica para la detección de Pb, Cd, Cr y Mo en productos alimenticios por GF-AAS. Los extractos son obtenidos por digestión bajo presión según el método EN 13805 [24]. Mientras que el método EN 15763 [25] es una norma específica para la medición de As, Cd, Hg y Pb en productos alimenticios por ICP-MS y contempla el tratamiento de las muestras producto de los procesos de digestión asistida por presión [13].

Así mismo, el método AOAC 2013.06 [26] aplica para la detección de As, Cd, Hg, y Pb usando digestión asistida con presión y posterior cuantificación por ICP-MS en productos alimenticios, entre ellos zanahoria, harina de trigo, moluscos, etc. Los extractos de estas muestras son obtenidos usando una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Por su parte, el método AOAC 2015.01 [27] aplica para la detección de As, Cd, Hg, y Pb usando digestión asistida por microondas (MAE) y posterior cuantificación por ICP-MS en alimentos, entre ellos harina de arroz, chocolate, jugos de fruta, etc. Los extractos de estas muestras son obtenidos usando una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la diferencia entre la norma AOAC 2013.06 y la 2015.01, radica en las concentraciones de las curvas de calibración y las exigencias de los controles de calidad.



7

# Trazabilidad metrológica

# 7.1

## Recomendaciones generales para el establecimiento de cadenas de trazabilidad metrológica de Cd.

El objetivo de reportar un resultado de medición es que estos sean confiables y comparables, y para ello es necesario tener una trazabilidad de los resultados de medida como es requerido en la ISO/IEC 17025:2017. Estos resultados de medida deben ser trazables a referencias metrológicas, que en el caso de muchas magnitudes físicas (como ejemplo la masa, temperatura, tiempo) la referencias son valores de patrones nacionales e internacionales en

donde la trazabilidad se alcanza a través de cadenas de calibraciones. En el caso de química son los materiales de referencia certificados [7]

En este sentido, suponiendo que en una cuantificación de Cd en Cacao, se emplee un procedimiento por AAS, posterior a una digestión por microondas. El aseguramiento de la trazabilidad metrológica se logra si:



La muestra se pesa en una balanza analítica con certificado de calibración vigente (relacionando el peso a unidades del SI: kilogramo).



Se emplea material volumétrico debidamente calibrado o una balanza para hacer diluciones del extracto de digestión.



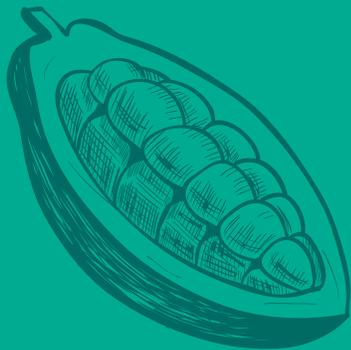
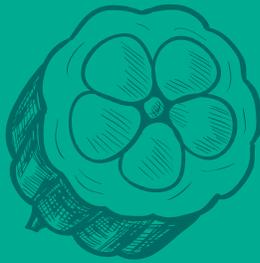
Se elabora una curva de calibración utilizando un MRC, como por ejemplo un patrón de Cd en  $\text{HNO}_3$  con declaración del valor de la magnitud  $1000 \pm 0.040 \text{ mg kg}^{-1}$  elaborado por un organismo acreditado en la ISO/IEC 17034:2016.



Se emplean métodos apropiados y documentados para la determinación del mensurando y la estimación de la incertidumbre acorde con lo requerido en la ISO/IEC 17025:2017.



Se valida el método previamente usando un MRC de chocolate o cacao.



Se emplea toda la información de los certificados y de los resultados de validación/verificación para realizar las respectivas correcciones.



Se incluye dentro del presupuesto de incertidumbre todas las incertidumbres asociadas de los certificados y de la validación/verificación.

Adicionalmente, y considerando la dinámica de algunos métodos de medición, se asegura la calidad del resultado de medición a través de controles de calidad (internos o externos), se tiene personal

competente, se participa en rondas interlaboratorio o ensayos de aptitud y se cuenta con un programa de la calibración de equipos críticos utilizados durante la determinación del Cd [7],[28].

# Materiales de referencia

La disponibilidad de patrones de referencia en química es limitada y generalmente la demanda excede el suministro. Se estima que sólo el 8% o 10% de las de necesidades de patrones en procesos de medición relacionados con mensurandos de naturaleza química están cubiertos, por lo cual es poco común que el usuario tenga gran variedad de materiales de referencia al tener tan pocas opciones. El problema de encontrar estándares nuevos y adecuados para procesos de medición radica en la gran variedad de muestras químicas, incluso cuando se cuenta con el analito puro para ser utilizado como estándar, la naturaleza específica de la muestra determina el tipo de pretratamiento que se debe seguir **[31]**.

Sin embargo, existen cientos de organizaciones que producen MRC. Los productores incluyen Institutos Nacionales de Metrología, el más común es el NIST (National Institute of Standards and Technology); programas de colaboración patrocinados por gobiernos como: EU-BCR (Community Bureau of Reference), BAM. Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung, NPL (National Physical Laboratory), asociaciones sectoriales o de comercio y un gran número de organizaciones comerciales.

También existe información en bases de datos preparada por CITAC e ISO/REMCO. El BIPM ha desarrollado dos bases de datos, una categorizada en el Apéndice C del MRA de CIPM y la segunda bajo el mandato del Comité Conjunto de Trazabilidad en la Medicina de Laboratorio (JCTLM). Ambas bases de datos ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)) proveen información útil sobre la trazabilidad de los valores de propiedad asignados [29]

# 8.1

## Consideraciones para la selección de MRC

El laboratorio de análisis como usuario de MRC debe consultar toda la información disponible: guías, recomendaciones, bancos de datos, catálogos de fabricantes, entre otros. Posteriormente, debe asegurar que el MRC seleccionado este certificado en la propiedad de interés y no es solamente un valor indicativo o informativo [29], [30].

A continuación, se presentan algunas consideraciones que se deben tener en cuenta por los laboratorios, no solo para MRC de Cd, sino para cualquier MRC, antes de realizar la compra se debe verificar:

**Disponibilidad:** si está disponible para compra en el país; si se fabrica con regularidad; si está disponible por un tiempo considerable; si la cantidad que venden es suficiente para el uso que se le va a dar. Para estos casos la recomendación es comunicarse permanentemente con el proveedor o fabricante.

**Condiciones de almacenamiento y transporte:** si el laboratorio cuenta con las condiciones de almacenamiento requeridas, además se debe aclarar con la empresa transportadora si se necesitan condiciones especiales durante el transporte. Para estos casos la recomendación es comunicarse permanentemente con el proveedor o fabricante.

**Incertidumbre del MR:** que la incertidumbre sea la adecuada para evaluación del procedimiento de medición.

**Matriz:** si el analito se encuentra en la matriz requerida, no siempre se encuentran MRC en la matriz idéntica. Para estos casos se deben hacer esfuerzos en buscar una matriz similar a la matriz de la muestra. Por ejemplo si es cacao, se puede utilizar MRC de chocolate.

**Trazabilidad:** que el MRC cuente con declaración de la trazabilidad al SI a través de organismos reconocidos, si no se identifica esta información no existe garantía de su valor.

**Concentración del MR:** que la concentración del MRC sea apta para la medición; tener en cuenta que se puede disponer de diluciones para poder cuantificarlo. Se recomienda contar con dos materiales de referencia para la validación/verificación del intervalo de medición del método, uno en la parte baja del intervalo y otro en la parte alta, sin embargo pueden presentarse dificultades para disponer de diferentes niveles de concentración, por tal motivo se recomienda utilizar materiales de matriz enriquecida.

**Modo de uso y caducidad:** que el MRC sea apto para el método con las condiciones actuales del laboratorio. Que la fecha de vencimiento comprenda como mínimo el tiempo de validación/verificación del método o si es posible más tiempo para que pueda ser usado como control analítico.

Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que el analito puede estar presente en una variedad de formas en la muestra y a veces solo algunas de estas son de interés para el analista, por lo cual se debe tener cuidado y conocimiento en la selección de los métodos de análisis, o diseñar un método para la detección específica de la forma de interés del analito. La incapacidad para determinar

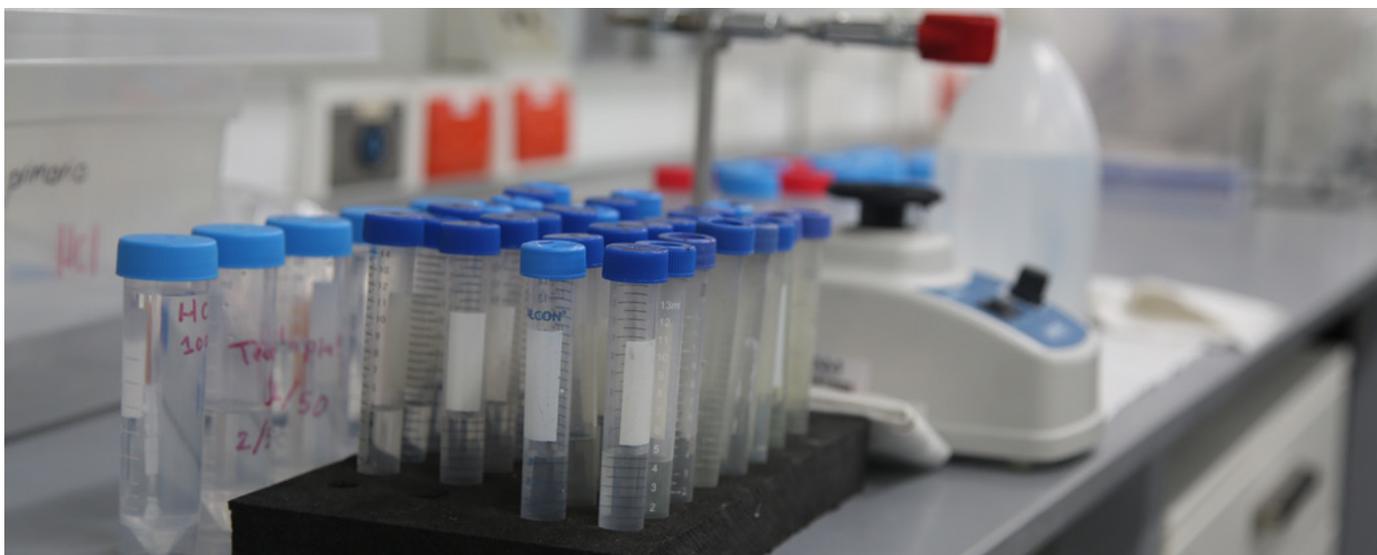
todo o parte del analito puede ser un indicativo de un problema inherente al método y requerirá realizar una evaluación de eficiencia.

Por lo tanto, se tiene que para la selección de un MRC en función de las necesidades de medición de un laboratorio, pueden darse los siguientes escenarios:

<p><b>i</b></p> <p><b>Que las características informadas de un MRC coincidan con los requerimientos analíticos del laboratorio. En este caso se busca evidencia de respaldo y se indica su uso por parte del laboratorio.</b></p>	<p><b>ii</b></p> <p><b>Que existan limitaciones relacionadas con la variedad del analito en el mensurando, pero se cumpla con los requisitos analíticos mínimos, nuevamente se busca evidencia de respaldo y se evalúa su uso por parte del laboratorio.</b></p>	<p><b>iii</b></p> <p><b>Que el MRC no cumpla con los requisitos mínimos, por lo cual, se debe considerar como un MRC no apropiado para el uso [7]</b></p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

En caso de no ser posible obtener un MRC adecuado, se pueden realizar estudios de recuperación (experimentos con adición de Cd) para dar una indicación del nivel de sesgo probable. Algunos productos químicos de alta pureza pueden ser usados para la preparación

de MR internos, los cuales, pueden ser una herramienta mucho más económica si son utilizados adecuadamente. La norma ISO 17034:2017 y las guías ISO 31:2015 y 35:2017 presentan indicaciones para la preparación de materiales de trabajo internos.



# 8.2

## Oferta de MRC para la construcción de curvas de calibración y la preparación de MR internos

Los MRC calibrantes de Cd como se ha indicado son patrones de Cd en diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub>. En la tabla 2 se presenta una revisión de

MR de calibrantes de cadmio disponibles en el comercio, con su respectivo productor, características generales y contacto en caso de ser de interés:

**Tabla 2:** Materiales de referencia certificados de Calibrantes de Cd

<b>Nombre</b> <b>MRC en fracción másica (mg/kg) de Cadmio</b>	
Productor <b>INM</b> (Instituto Nacional de Metrología de Colombia)	
<b>Código</b>	INM-014-1 / <a href="#">Link</a>
<b>Lote</b>	190401-02
<b>Matriz</b>	HNO <sub>3</sub> 1.8% P/P
<b>Valor nominal</b>	1000 mg/L
<b>Incertidumbre</b>	1%
<b>Presentación</b>	125 mL
<b>Caducidad</b>	2020-09-21
<b>Precio</b>	\$205.500

<b>Nombre</b> <b>Cadmium Standard:</b> <b>Cd 10 µg/mL in 2% HNO<sub>3</sub></b>	
Productor <b>LGC - VHG</b>	
<b>Código</b>	VHG-LCDN-500 / <a href="#">Link</a>
<b>Lote</b>	120958-2
<b>Concentración</b>	10.0 µg/mL
<b>Incertidumbre</b>	0.1 µg/mL
<b>Presentación</b>	500 mL
<b>Precio</b>	€ 116

Nombre

**Cadmium Standard:  
Cd 1000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-PCDN-500 / [Link](#)

**Lote** 160499-117

**Concentración** 1000 µg/mL

**Incertidumbre** 5 µg/mL

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 73

**Código** VHG-PCDN-250 / [Link](#)

**Lote** 996631-48

**Presentación** 250 mL

**Precio** € 57

**Código** VHG-PCDN-100 / [Link](#)

**Lote** 996631-47

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 39

**Código** VHG-PCDN-50 / [Link](#)

**Lote** 996631-29

**Presentación** 50 mL

**Precio** € 32

Nombre

**Cadmium Standard:  
Cd 10000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-TCDN-500 / [Link](#)

**Lote** 137385RR-1

**Concentración** 10070 µg/mL

**Incertidumbre** 40 µg/mL

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 137

**Código** VHG-TCDN-250 / [Link](#)

**Lote** 173171-20

**Concentración** 10070 µg/mL

**Incertidumbre** 30 µg/mL

**Presentación** 250 mL

**Precio** € 104

**Código** VHG-TCDN-100 / [Link](#)

**Lote** 137385RR-2

**Concentración** 10070 µg/mL

**Incertidumbre** 40 µg/mL

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 63

Nombre

**Cadmium AA Standard:  
Cd 1000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-AACDN-500L / [Link](#)

**Lote** 996631-32

**Concentración** 1001 µg/mL

**Incertidumbre** 4 µg/mL

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 36

Nombre

**Cadmium AA Standard:  
Cd 1000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-AACDN-100 / [Link](#)

**Lote** 996631-16

**Concentración** 1001 µg/mL

**Incertidumbre** 4 µg/mL

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 15,36

Nombre

**Mixed Calibration Standard 1  
Calibration Standard 1:  
Be 50; Mn 100; Cd, Zn 150; Se 200; Pb 500  
µg/mL in 2% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-MCS1-100 / [Link](#)

**Lote** 403-0004-2

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 80

Nombre

**Calibration Standard 1:  
Ag 50; B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Mn,  
Ni, Pb, Sr, V 200; As, Se, Tl, Zn 500; Ca, K,  
Mg, P 1000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGCHG**

**Código** VHG-44CS1Y-100 / [Link](#)

**Lote** 1000634-2

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 197

Nombre

**Calibration Standard A1:**  
Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb,  
Sb, Se, Th, Tl, U, V, Zn 10 µg/mL in 5%  
HNO<sub>3</sub>, tr. Tartaric Acid

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG- L53SSA1-100 / [Link](#)

**Lote** 1010308-5

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 129

Nombre

**Calibration Standard A2:**  
Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb,  
Sb, Th, Tl, U, V, Zn 10; Se 50 µg/mL in 5%  
HNO<sub>3</sub>, tr. Tartaric Acid

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-L54SSA2-100 / [Link](#)

**Lote** 1010308-5

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 129

Nombre

**Calibration Standard for 6020 CLP-M:**  
Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe,  
K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn 10  
µg/mL in 2% HNO<sub>3</sub>, tr. Tartaric Acid

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-LCAL6020-500 /  
[Link](#)

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 301

**Código** VHG-LCAL6020-100 /  
[Link](#)

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 149

Nombre

**Common & Transition Elements Standard:**  
Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe,  
Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V, Zn 100;  
Ca, K, Mg, Na 1000 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>,  
0.2% HF

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-SM75B-100 / [Link](#)

**Lote** 1004361-2

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 302



Nombre

**Common Elements Mix 1 Standard: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Zn @ 100 µg/mL in 5% HNO<sub>3</sub>**

Productor

**LGC - VHG**

**Código** VHG-SM35A-100 / [Link](#)

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 146

**Código** VHG-SM35A-500 / [Link](#)

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 292

Nombre

**Cadmium Standard Solution**

Productor

**NIST**

**(National Institute of Standards and Technology)**

**Código** NIST-3108 / [Link](#)

**Lote** 060531

**Valor certificado** 10.005 mg/g ± 0.019 mg/g

**Presentación** 5x10 mL

**Precio** \$ 645.000

# 8.3

## Oferta de MRC en matriz para la validación/verificación de métodos

Los MRC en matriz son utilizados en procesos de validación/verificación y permiten establecer la veracidad del método. Debido a la naturaleza de estos MR, son pocos los que se pueden encontrar

comercialmente. Para el caso de Cd podemos encontrar MRC en matriz acuosa (ver Tabla 3) y MRC de Cd en derivados del cacao (ver Tabla 4).

Tabla 3: Materiales de referencia certificados de Cd en agua

<b>Nombre</b> <b>Material de referencia de agua potable certificado en: Na, K, Ca, Fe, Mg, Zn, Mo, Cd, Ni y Pb</b>	
<b>Productor</b> <b>INM</b> <b>(Instituto Nacional de Metrología de Colombia)</b>	
<b>Código</b>	INM-011-01 <a href="#">Link</a>
<b>Lote</b>	181119-03
<b>Matriz</b>	Agua potable
<b>Valor nominal</b>	Desde 32.2 µg/kg hasta 15.83 mg/kg
<b>Incertidumbre relativa estándar</b>	entre 0.98% y 2.76%
<b>Presentación</b>	125 mL
<b>Precio</b>	\$ 346.600

<b>Nombre</b> <b>Trace Elements in Water</b>	
<b>Productor</b> <b>NIST</b> <b>(National Institute of Standards and Technology)</b>	
<b>Código</b>	NIST-1643FT <a href="#">Link</a>
<b>Presentación</b>	250 mL
<b>Fecha de expiración</b>	31/10/2023
<b>Precio</b>	\$ 604.000

Nombre

### Trace Elements in Natural Water

Productor

**NIST**  
(National Institute of Standards and Technology)

**Código** SRM 1640a [Link](#)

**Presentación** 250 mL

**Precio** \$ 596.000

Nombre

**Natural Water Matrix Reference: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn in various concentration ranges in 1% HNO<sub>3</sub>, 1% HCl, tr. HF**

Productor

**LGC-VHG**

**Código** VHG-NWMR-500 [Link](#)

**Lote** 205-0089R-10

**Presentación** 500 mL

**Precio** € 265

**Código** VHG-SM35A-100 [Link](#)

**Presentación** 100 mL

**Precio** € 122

Nombre

### Cadmium in Water

Productor

**National Institute of Metrology China**

**Código** GBW08602 [Link](#)

**Valor certificado** 0.099 µg/g

**Incertidumbre** 0.002 µg/g, k=2

**Presentación** 80 mL

**Precio** \$ 80

Nombre

### Cadmium in Water Matrix: 1% HNO<sub>3</sub>

Productor

**National Institute of Metrology China**

**Código** GBW08612 [Link](#)

**Valor de la propiedad** 1000 µg.ml<sup>-1</sup>

**Incertidumbre** 2 µg ml<sup>-1</sup>, k=2

**Presentación** 20 mL

**Precio** \$ 80



**Tabla 4:** Materiales de referencia certificados de Cd en derivados de cacao.

Nombre

**Dark Chocolate, (Cd, Cu, Mn, Ni)**

Productor

**ERM European Reference Materials**

**Código** ERM-BD512 [Link](#)

**Presentación** 3 g

**Precio** € 100

Nombre

**Cadmium and Acrylamide in Cocoa**

Productor

**ERM European Reference Materials**

**Código** ERM-BD513, ERM-BD514 y ERM-BD515 [Link](#)

**Presentación** 8 g

**Precio** € 142

Nombre

**Baking Chocolate**

Productor

**NIST**  
**(National Institute of Standards and Technology)**

**Código** SRM 2384 [Link](#)

**Presentación** 5 x 91 g

**Fecha de Expiración** 31/12/2019

**Precio** No disponible



# Utilidad de los materiales de referencia y materiales de referencia certificados

Los materiales de referencia (MRC), tienen una o varias propiedades bien establecidas, que pueden ser utilizadas en

i

Calibraciones de un sistema de medición.

ii

Validación/verificación de métodos de medida

iii

Control de calidad.

iv

Para la asignación de valor a otros materiales.

Ahora, es posible distinguir MR y Material de Referencia Certificado (MRC) en términos de su utilidad en el proceso de validación/verificación de un método de medición. Por ejemplo, los MRC son necesarios en la determinación de la veracidad y la precisión, mientras que, los MR pueden ser usados para la determinación de la precisión del método.

De esta manera, un MR, sí requiere que la propiedad a medir (cantidad de cadmio en muestra) sea estable y homogénea, pero no requiere trazabilidad metrológica, alto grado de caracterización, incertidumbre o documentación que sí son exigidos en los MRC [7],[29],[30]. La utilidad de los MR y MRC puede ser consultada la guía ISO 33:2015.



# 9.1

## Información general de los certificados

Los MRC deben cumplir con lo recomendado por la Guía ISO 31:2015, la cual presenta el contenido de los certificados. Esta guía contiene la información y detalles de la documentación que acompaña los materiales de referencia certificados. Así, se presentan, indican y enumeran requi-

sitos, recomendaciones e información que debe ser considerada por los productores en la elaboración de las hojas del producto y en los certificados que acompañan el material de referencia. La guía también presenta información de las etiquetas que deben ir en estos materiales.

En general los certificados de los materiales deben tener:



Declaración de trazabilidad metrológica

Uso del material

Declaración o información de la homogeneidad del material

Estabilidad o fecha de expiración

Instrucciones de uso

Título y nombre del productor

Valor certificado e incertidumbre

Métodos de caracterización

Organismo que emite

Aprobación del documento

# 9.2

## Recomendaciones generales para el uso de los MRC en el laboratorio

Luego de seleccionar el MRC y de tomar la decisión de uso se recomienda:



En el momento de recibir el MR no abrir hasta que no se haya verificado que se cumple con las especificaciones y los requisitos solicitados. Verificar el etiquetado y caducidad del mismo y la documentación que lo acompaña.



Etiquetar, identificarlo y asignarle una fecha de registro que contenga mínimo: código asignado, fecha de recepción, fecha de caducidad y/o apertura del envase, indicaciones de seguridad y almacenamiento.



El almacenamiento debe ser indicado por el fabricante y se deben seguir las recomendaciones especificadas por el mismo. Se sugiere mantener bajo control y responsabilidad de una persona.



Para control de calidad rutinario del laboratorio, se recomienda utilizar un MR con trazabilidad al MRC.



El laboratorio debe conocer toda la información del MRC para su uso y manipulación. La utilización es responsabilidad del usuario. El MRC debe manejarse con precaución especialmente en la apertura, evitando cualquier alteración o contaminación. Se recomienda anotar fecha de apertura, la persona que lo utilizó, cantidad utilizada y remanente.



Evitar cualquier tipo de contaminación. Tener precaución en MR en solución al tomar alcuotas y nunca devolver el material sobrante al recipiente

Siempre que se utilice un MRC es recomendable hacer un seguimiento de los resultados obtenidos, por ejemplo, gráficos de control [31],[32]. Esto permite evaluar los resultados, el analista y el método de medición, así como identificar tendencias.

# 9.3

## Estimación de incertidumbre

Los laboratorios de análisis deben establecer y aplicar procedimientos de estimación de incertidumbre de medición. El laboratorio debe identificar todas las posibles fuentes de incertidumbre y hacer una estimación adecuada de las mismas. La incertidumbre de medición tiene varios componentes. Esta se determina evaluando las diferentes etapas del análisis (etapa preanalítica, digestión, homogenización, pesaje, diluciones, inyección, curvas de calibración, entre otros).

Los datos obtenidos en la etapa de validación/verificación del método de medición que se está utilizando son requeridos para ser integrados en la estimación de incertidumbre. Parámetros como veracidad y precisión en condiciones de repetibilidad son requeridos [28],[32].

Todas las fuentes de incertidumbre son al final combinadas y se reporta una incertidumbre con un cierto nivel de confianza, generalmente del **95 % (k=2)**.

Al hacer uso de los materiales de referencia certificados se debe tener en cuenta como mínimo:

**Incertidumbre del material de referencia certificado con el cual se calibró el instrumento, así como de los certificados de balanzas o balones aforados que se emplearon para la preparación de la curva.**

**Incertidumbre del material de referencia de matriz empleado para la validación/verificación del método.**

**Resultados de precisión obtenidos en la validación/verificación del método.**



Se debe recordar que en la estimación de la incertidumbre se deben tener en cuenta todos los efectos reconocidos que operan en el resultado. Existen varios enfoques para determinar la incertidumbre de los resultados de medición en química y el laboratorio puede hacer uso del que requiera o se le facilite más la implementación [7]. [33].

El laboratorio debe hacer un análisis de componentes de varianza el cual puede utilizarse para identificar las principales causas que contribuyen

a la incertidumbre de medición, permitiendo acciones de seguimiento para reducir las diferencias. El laboratorio puede hacer también uso de herramientas estadísticas como pruebas de significancia cuando se estén evaluando parámetros como veracidad expresada como sesgo o porcentaje de recuperación en relación con MR adicionados [7].

La incertidumbre debe citarse de tal manera que sea ampliamente reconocida, internamente consistente y fácil de interpretar [33].

## 9.4

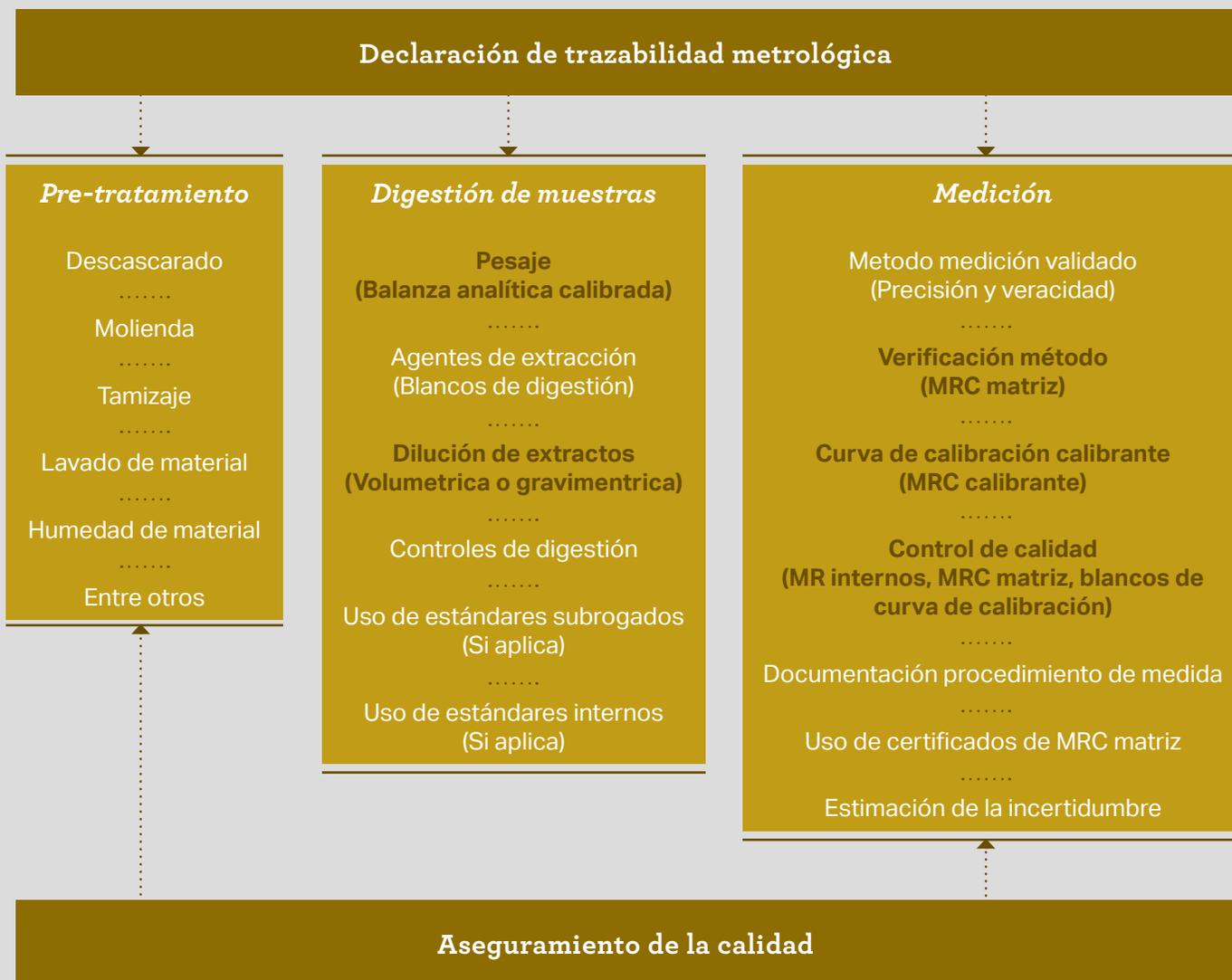
### Consideraciones finales y aspectos de control de calidad de los resultados

La Figura 2 permite observar que el esquema para la determinación de Cd en cacao puede dividirse en tres etapas. En el pretratamiento se tienen todas las operaciones físicas que se realizan sobre las muestras de cacao para realizar el mejor proceso de digestión posible. Así mismo aparece la determinación de la humedad, como de control de calidad en esta etapa de la medición.

Durante la digestión de las muestras, se tiene que el pesaje es una operación sobre la cual se esta-

blece trazabilidad, en este caso hacia la magnitud de masa a partir del uso de una balanza analítica previamente calibrada. Así mismo, la dilución de extractos puede realizarse gravimétricamente o volumétricamente en cuyo caso se establece trazabilidad a la magnitud de volumen a partir del uso de material volumétrico calibrado. En esta etapa de digestión aparece como control de calidad el uso de estándares internos y/o subrogados, el uso de blancos de digestión y de MR internos de cacao.

Figura 2: Proceso de medición de Cd en cacao.



De otra parte, en la etapa de medición se tiene que la trazabilidad a la magnitud de cantidad de sustancia puede lograrse a partir del uso de MRC del tipo: i) calibrante de Cd en HNO<sub>3</sub> diluido y ii) MRC para Cd en matriz de chocolate, durante el estudio de parámetros de validación como la precisión y la veracidad. El MRC tipo calibrante suele ser utilizado para la construcción de curvas de calibración en solvente y para la preparación de MR internos de extractos de cacao enriquecidos con Cd, mientras que el MRC en matriz es más usado para estudios de veracidad y como control de calidad en la medición de muestras de rutina.

De la misma manera, durante esta etapa deben considerarse como control de calidad el uso de blancos de curva de calibración y de cartas de control, para seguir el valor certificado del MRC en condiciones de precisión intermedia.

Finalmente, debe considerarse la estimación de la incertidumbre, descrita en el numeral 9.3 como un aspecto fundamental para el control de la calidad de estas mediciones y debe tenerse en cuenta que todas las operaciones tanto de medición como de control de calidad y la misma estimación de la incertidumbre deben realizarse teniendo en cuenta los requerimientos de la ISO/IEC 17025:2017

10

# Referencias bibliográficas

**[1]** Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos Fundamentales Y Generales, Y Términos Asociados; Madrid, 2012.

**[2]** Riu J. et al. Determinación de la trazabilidad en Medidas Químicas. Instituto de estudios Avanzados Universidad Rovira i Virgili. 312-315. 2001. Disponible en <http://www.quimica.urv.es/quimio>

**[3]** BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of Metrology- Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition). JCGM 200:2012

**[4]** Organización Internacional de Estandarización, ISO. ISO/IEC 17025, Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración. 2017

**[5]** Reglamento (UE) No 488/2014, Que Modifica El Reglamento (CE) No 1881/2006 por Lo Que Respecta Al Contenido Máximo de Cadmio En Los Productos Alimenticios. Diario oficial de la Unión Europea. 2014

**[6]** Certificate SRM 3108-Cadmium (Cd) standard solution, publicado el 26 de junio de 2018, disponible en: [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_cert.cfm?srm=3108](https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=3108), consultado el 27 de marzo de 2020.

**[7]** Morillas P.P., E. E. y colaboradores. La Adecuación Al Uso de Los Métodos Analíticos Una Guía de Laboratorio Para Validación de Métodos Y Temas Relacionados, 1 edición. Madrid, 2016.

**[8]** R. Grombe et al., "Production of reference materials for the detection and size determination of silica nanoparticles in tomato soup," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 16, pp. 3895–3907, 2014. DOI: 10.1007/s00216-013-7554-1

**[9]** Barrón Sánchez, G. 2016. Tesis: Ecotoxicología del Cadmio; Riesgo para la salud de la utilización de suelos ricos en Cadmio. Universidad Complutense, Madrid, España.

**[10]** Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 1988. Method 975.03. Atomic absorption spectrophotometric method.

**[11]** Norma General del Codex para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos. Codex Stan 193-1995.

**[12]** FAO/WHO Expert committee on food additives, (JECFA), 2011. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Who Food Additives Series: 64.

**[13]** U.S. EPA. 2018. "Chapter Three of the SW-846 Compendium: Inorganic Analytes" Revision 6. Washington, DC.

**[14]** International Organization for Standardization (ISO). ISO 11466:1995 Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia. Geneva, 1995.

**[15]** U.S. EPA. 1986. "Method 7130: Cadmium (Atomic Absorption, direct aspiration)," Revision 0. Washington, DC.

**[16]** U.S. EPA. 1994. "Method 7131A: Cadmium (Atomic Absorption, furnace technique)," Revision 1. Washington, DC.

**[17]** International Organization for Standardization (ISO). ISO 5961:1994 Water quality-Determination of Cadmium by atomic absorption spectrometry. Geneva, 1994.

**[18]** International Organization for Standardization (ISO). ISO 8288:1986 Water quality- Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods. Geneva, 1986.

**[19]** U.S. EPA. 1998. "Method 6020A: Inductively coupled plasma - mass spectrometry," Revision 1. Washington, DC.

**[20]** U.S. EPA. 2018. "Method 6010D: Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry," Revision 5. Washington, DC.

**[21]** Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.10. Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in foods. Atomic absorption spectrophotometric method after microwave digestion.

**[22]** Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2002. Method 999.11. Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron and Zinc in foods. Atomic absorption spectrophotometric method after dry ashing.

**[23]** European Standards. BS EN 14083:2003 Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of lead, cadmium, chromium and molybdenum by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) after pressure digestion

**[24]** European Standards. BS EN 13805:2014 Foodstuffs. Determination of trace elements. Pressure digestion.

**[25]** European Standards. BS EN 15763:2009 Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion.

**[26]** Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2013. Method 2013.06. Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Foods. Pressure Digestion and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.

**[27]** Association of Official Analytical Chemist. (AOAC International). 2015. Method 2015.01. Heavy Metals in Food Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

**[28]** S L R Ellison and A Williams (Eds) Eurachem/CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical measurement (2nd ed. 2019). ISBN: 978-0-948926-34-1. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

**[29]** Inter American Accreditation Cooperation. 2005. "Guía para la selección y uso de Materiales de Referencia".

**[30]** B. Magnusson and U. Örne-mark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)."

**[31]** M. Valcárcel. 1989. Principles of Analytical Chemistry, vol. 53.

**[32]** A. Martí Veciana. 2012. "NTP 656. Materiales de referencia. Utilización en el laboratorio de higiene industrial."

**[33]** R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).



**Instituto Nacional de Metrología de Colombia - INM  
Subdirección de Metrología Química y Biomedicina,  
Red Colombiana de Metrología.**

Av. Cra 50 No 26-55 Int. 2 CAN - Bogotá, D.C. Colombia

Conmutador: (571) 254 22 22

E-mail: [contacto@inm.gov.co](mailto:contacto@inm.gov.co)

[www.inm.gov.co](http://www.inm.gov.co)

[www.rcm.gov.co](http://www.rcm.gov.co)

The image shows the exterior of a modern, multi-story building with a light-colored facade. A large, blue, three-dimensional sign is mounted on the wall, reading "INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGÍA". The building has a prominent glass window section on the left and a taller, more complex structure on the roof. The sky is overcast.

# INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGÍA

El Proyecto Contribución en la medición de cadmio para la producción de cacao en Colombia es una iniciativa conjunta de la Embajada de Suiza en Colombia - Cooperación Económica y Desarrollo (SECO) y el Gobierno Nacional que orienta sus esfuerzos a mejorar la competitividad en el país y diversificar su economía. La Fundación Suiza de Cooperación para el Desarrollo Técnico - Swisscontact es el facilitador nacional del programa.