

## MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS Y SU IMPORTANCIA EN EL CONTROL DE LAS AGUAS CONSUMO

Daniel García Sar<sup>(1,2)</sup>, Franco Daniel D'Amico<sup>(1)</sup>, Giuseppe Centineo<sup>(1)</sup>, Julio Rodríguez Fernández<sup>(1)</sup>, Rubén García Fernández<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *ISC-Science*. C/ Dr. Fernando Bongera s/n. Edificio "Severo Ochoa".  
Planta -1. 33006 Oviedo (España).

<sup>(2)</sup> +34 655 201 740 [dgs@isc-science.com](mailto:dgs@isc-science.com).

### RESUMEN:

Las aguas de consumo son una fuente potencial de exposición del ser humano a numerosos contaminantes, entre ellos los metales pesados. Asegurar la calidad del agua de consumo es de suma importancia en la sociedad actual y una de las metas más importantes de los organismos de salud públicos. En España, el Real Decreto 140/2003, y su posterior modificación en el Real Decreto 902/2018, establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. El control de calidad y la validación de metodologías analíticas requieren del uso de Materiales de Referencia Certificados (MRCs). La Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), establece en su política de trazabilidad metrológica (NT-74) la necesidad de disponer de materiales de referencia trazables y producidos por organismos acreditados bajo la norma ISO 17034. Se ha logrado por primera vez producir, certificar y acreditar por ENAC un MRC en aguas de consumo que cuenta con 29 elementos químicos de concentración certificada. Este producto no solo aporta seguridad y certidumbre en el control metrológico de la calidad de las aguas de consumo humano, sino que permite a los laboratorios de metrología mejorar significativamente la calidad de sus resultados.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las aguas de consumo son una fuente potencial de exposición del ser humano a numerosos contaminantes. Por ejemplo, el desarrollo de actividades industriales como la minería o la siderurgia, el vertido de efluentes industriales o de residuos domésticos e industriales como los lodos de depuradoras y los lixiviados de vertederos ha dado lugar a la presencia de metales pesados en aguas dulces en concentraciones dañinas no solo para los ecosistemas acuáticos sino también para el ser humano. La contaminación de aguas por metales pesados también afecta a las cosechas, a la calidad de la atmosfera causando problemas medioambientales a largo plazo e irreversibles. Asegurar la calidad del agua de consumo es de suma importancia en la sociedad actual y una de las metas más importantes de los organismos de salud públicos. El agua potable para consumo humano e industrial es un bien cada vez más preciado, y su demanda se incrementa con el desarrollo demográfico e industrial. Las normas sanitarias son cada vez más restrictivas y la degradación creciente de los recursos naturales como ríos, lagos, acuíferos o el mar exige un mayor conocimiento de los procesos y tecnologías de potabilización para poder obtener las máximas garantías en el agua de consumo.

Existen diversas legislaciones nacionales e internacionales que establecen concentraciones máximas permitidas de compuestos o elementos que si se superan pueden suponer un riesgo para la salud. En España el Real Decreto 902/2018 [1], de 20 de Julio, por el que se modifica el Real decreto 140/2003 [2], de 7 de febrero, establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. EL control de la calidad del agua de consumo requiere medidas de elementos en un número muy elevado de muestras a muy baja concentración cumpliendo en todo momento la norma UNE-EN ISO 17025 [3]. Por tanto, los laboratorios deben desarrollar metodologías que permitan primero evaluar y después garantizar la calidad de los resultados analíticos. El problema de calidad en los laboratorios se traduce en una incertidumbre menor o mayor en sus resultados. El origen de esta incertidumbre es diverso, pudiendo provenir de la

metodología utilizada, del error humano, de la instrumentación o de la complejidad de la muestra a analizar.

Se denomina trazabilidad de un resultado analítico a aquella característica básica del mismo que implica su relación inequívoca con estándares o materiales de referencia apropiados a través de una cadena interrumpida de comparaciones y cuya incertidumbre puede ser expresada en términos básicos del Sistema Internacional de unidades (SI). En una medida químico-analítica se requiere que los patrones, métodos o procedimientos utilizados sean trazables a las unidades básicas del SI (kilogramo, mol, amperio, segundo, etc.) bien directamente o a través de una cadena de comparaciones adecuada. Los métodos de medida trazables directamente al SI y, que no requieren calibrado metodológico, se denominan métodos de referencia y, habitualmente, se emplean para la validación de otros métodos analíticos de menor calidad metrológica o para la preparación de Materiales de Referencia Certificados (MRCs o CRMs, por sus siglas en inglés). En el apartado 3 de la Guía ISO 35:2017 [4] se define Material de Referencia Certificado como *“un material de referencia caracterizado a partir de un procedimiento metrológicamente válido para una o más propiedades especificadas, acompañado por un certificado que indica los valores de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada, y una declaración de trazabilidad metrológica”*, definición análoga a las recogidas en las Guías ISO 30:2015 “Materiales de Referencia – Términos y definiciones” [5] e ISO/IEC 99:2007 “Vocabulario internacional de metrología” [6], respectivamente.

El control de calidad y la validación de las metodologías analíticas que se emplean en campos tan diversos como el análisis medioambiental, el análisis alimentario o la bioquímica clínica requiere el uso de MRCs. La producción de estos materiales es un proceso sofisticado, caro y complejo que incluye normalmente estudios de homogeneidad y estabilidad, así como la asignación de los valores certificados mediante métodos de referencia o ejercicios de intercomparación. Actualmente, la norma ISO Guide 35:2017 establece las directrices para la caracterización y evaluación de la estabilidad y homogeneidad de los MRCs mientras que la norma UNE-EN ISO 17034:2017 [7] establece los requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. Según la norma ISO Guide 35:2017 hay tres alternativas aceptadas para la asignación de valores certificados: a) la certificación en un laboratorio utilizando métodos de referencia b) la certificación en un laboratorio utilizando dos o más métodos llevados a cabo por distintos operadores y c) la certificación mediante ejercicios de intercomparación llevados a cabo por distintos laboratorios con la posibilidad de utilizar métodos de referencia. Adicionalmente, la política de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), único organismo español que acredita métodos de ensayo en laboratorios de análisis bajo esquema UNE – EN ISO/IEC 17025, establece en su política de trazabilidad metrológica (documento NT-74 que se puede consultar en [www.enac.es](http://www.enac.es)) la necesidad de disponer de materiales de referencia trazables y producidos por organismos acreditados bajo ISO 17034. Solamente existen tres empresas acreditadas bajo ISO 17034 para la producción de materiales de referencia, entre los cuales está la empresa ISC-Science S.L. Además, cabe resaltar el número limitado de empresas europeas acreditadas bajo ISO 17034 en países europeos como Francia, Alemania, Reino Unido, Suiza, Holanda, Bélgica, e Irlanda.

En el ámbito nacional, el control del agua potable se lleva a cabo en el marco del RD 140/2003 y su posterior modificación RD 902/2018, en la cual se establece en el apartado tres del artículo 1ª la necesidad de que los métodos de ensayo para el control de aguas potable se ajusten a las exigencias de los establecido en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, la cual establece, en su apartados 7.7 y 7.8 la necesidad de disponer de materiales de referencia adecuados al uso previsto para la verificación, validación y control de los métodos de ensayo (en este caso para el análisis de metales en aguas de consumo). Adicionalmente, la política de la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), único organismo español que acredita métodos de ensayo en laboratorios de análisis bajo esquema UNE – EN ISO/IEC 17025, establece en su política de trazabilidad

metrológica (documento NT-74 que se puede consultar en [www.enac.es](http://www.enac.es)) la necesidad de disponer de materiales de referencia trazables y producidos por organismos acreditados bajo ISO 17034. Por ello, desarrollar materiales de referencia de metales producidos bajo un sistema acreditado de acuerdo con criterios ISO 17034 se presenta como esencial en el proceso de producción y control de aguas para consumo humano.

Los MRCs de agua de consumo comercializados en la actualidad se preparan y certifican por los Institutos Nacionales de Metrología (NMIs) usando métodos primarios de análisis. La trazabilidad de las medidas llevadas a cabo en los distintos NMIs está asegurada gracias a su participación en ejercicios de intercomparación internacionales que organiza de forma continuada el “Comité Consultatif pour la Quantité de Matière” (CCQM).

Actualmente, las MRCs de aguas de consumo certificadas no proporcionan valores certificados para todos los elementos certificados que demandan las empresas que realizan el control de la salubridad del agua potable de numerosos municipios españoles (como Ag, Sn, Ti). Además, algunas de ellas no proporcionan valores certificados para (Be, Li, Se y Tl).

El material de referencia desarrollado no solo incluye todos los elementos certificados en los materiales disponibles en el mercado sino también los anteriormente mencionados de modo que pueda responder a la demanda de los laboratorios de control de calidad de aguas de consumo

## **2. DESARROLLO/DESCRIPCIÓN**

El primer objetivo planteado en el presente trabajo fue la gestión de calidad para la acreditación de la producción de un material de referencia de agua de consumo cumpliendo los requerimientos de la Norma ISO 17034:2016 ya que el Productor de Materiales de Referencia debe documentar todos los sistemas, procedimientos, instrucciones, etc. en la medida necesaria para permitir asegurar la calidad del Material de Referencia Certificado producido. Posteriormente se realizaron auditorías internas por parte de personal formado y cualificado independiente de la actividad a auditar para verificar que las actividades de ISC-Science como productor de materiales de referencia certificados para el MRC de aguas de consumo que se desarrolló cumplieran con los requisitos de la Norma ISO 17034:2016 y requisitos adicionales de acreditación. A continuación, se realizó una auditoría ENAC para la evaluación del cumplimiento de los requisitos de acreditación y la correcta aplicación de los procedimientos establecidos por ISC-Science, mediante la evaluación de registros, entrevistas con el personal y la observación del funcionamiento de ISC-Science en condiciones normales de trabajo.

A continuación, se llevó a cabo el desarrollo y validación de tres procedimientos para la determinación de metales en agua de consumo por ICP-MS. En las Guías ISO 35:2017, ISO 30:2015 “Materiales de Referencia – Términos y definiciones” e ISO/IEC 99:2007 “Vocabulario internacional de metrología” queda patente que para caracterizar un MRC se requiere el empleo de un procedimiento de medida técnicamente válido o reconocido, siendo por tanto requisito indispensable para certificar el valor de la propiedad. En este sentido, la Guía ISO/IEC 99:2007 define procedimiento de medida como “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”. De esta manera, un procedimiento de medida de referencia (en adelante, método de referencia) se define como “procedimiento de medida aceptado para producir resultados de medida apropiados para su uso previsto, para evaluar la veracidad de los valores medidos obtenidos a partir de otros procedimientos de medida, para magnitudes de la misma naturaleza, en una calibración o en la caracterización de materiales de referencia”. Análogamente, en lo que a Materiales de Referencia respecta, la Guía ISO 30:2015 define método de referencia como “procedimiento de medida que ha demostrado tener adecuada veracidad/exactitud y precisión para su uso pretendido y que ha sido oficialmente definido como un método de referencia por un organismo

competente” (p.e. ISO). La norma UNE-EN ISO 17034:2017 establece que los procedimientos de medida, así como su validación, deben desarrollarse y realizarse de acuerdo con los requisitos de la Norma ISO 17025. A este respecto, en lo referido a laboratorios de ensayo acreditados en la Norma ISO 17025, la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) indica en el CGA-ENAC-LEC que “la selección, verificación y validación de los métodos de ensayo” debe realizarse de acuerdo con el Anexo I del documento. En dicho anexo, se define Métodos Normalizados como “métodos en vigor publicados en normas internacionales, regionales o nacionales (UNE, EN, ISO, etc.) o por organizaciones técnicas reconocidas, o en textos o revistas científicas pertinentes aceptados por el sector técnico en cuestión o los especificados por los fabricantes de equipos”, existiendo por tanto una definición equivalente del término método de referencia, recogido en las Guías ISO/IEC 99:2007 e ISO 30:2015, respectivamente, y el de método normalizado, presente en CGA-ENAC-LEC, en tanto que son métodos en vigor y reconocidos por la autoridad competente en el ámbito territorial correspondiente (regional, nacional o internacional) para su objeto y campo de aplicación.

Uno de los métodos de referencia más utilizados en la caracterización de MRCs es el análisis por Dilución Isotópica [8] ya que proporciona resultados de alta calidad metrológica directamente trazables al SI. En otras palabras, el análisis por Dilución Isotópica proporciona precisiones y exactitudes en las medidas muy superiores a las obtenidas por métodos analíticos convencionales. Sin embargo, la aplicación de la dilución en análisis elemental requiere que el elemento objetivo posea al menos dos isótopos estables libres de interferencias espectrales cuando se midan mediante ICP-MS. Lamentablemente, entre los 29 elementos cuya concentración debe certificarse en el material de referencia que se desarrolló se encontraban una serie de elementos que son monoisotópicos, por lo que no existe un trazador isotópico que permita la cuantificación por dilución isotópica. Para poder determinar el valor de propiedad de estos elementos monoisotópicos, o elementos para los que no hay un trazador isotópico disponible, se ha de llevar a cabo su determinación mediante dos metodologías diferentes. Por tanto, se desarrollaron dos metodologías adicionales: una metodología por calibración externa con utilización de patrones internos basada en la norma UNE-EN ISO 17294-2:2017 [9] y una metodología por adiciones estándar. Dichas metodologías se validaron y se evaluaron para cumplir con los criterios de la norma ISO 17034:2016 en términos de exactitud, precisión e incertidumbre.

Posteriormente, se llevó a cabo la preparación de muestras de agua de consumo candidatas a material de referencia para su estudio de estabilidad. Teóricamente, un material es perfectamente homogéneo respecto a una determinada característica (p.e. concentración) cuando no hay diferencia entre los valores de esta característica entre una parte (p.e. unidad de lote) y otra. Sin embargo, en la práctica, un material es aceptado como homogéneo respecto a una determinada característica si la diferencia entre los valores de esta característica entre una parte y otra es insignificante comparado, por ejemplo, con la incertidumbre asociada a la caracterización del material. Al tratarse una disolución acuosa, se espera *a priori* un elevado grado de homogeneidad del material de referencia desarrollado. Sin embargo, puede existir cierto grado de heterogeneidad debido a contaminaciones puntuales, interferencias o irregularidades no detectadas durante el proceso de subdivisión de la disolución precursora, siendo la detección de éstas la finalidad última de los estudios de homogeneidad.

Por otro lado, antes de liberar el material de referencia a la venta, además de haber superado satisfactoriamente todas las etapas de producción y certificación, se debe demostrar su estabilidad en condiciones de almacenamiento y de transporte. Estos estudios se realizaron después de que se demostró la suficiente homogeneidad del material y se pueden dividir en estudios a largo y corto plazo. Los estudios de estabilidad a largo plazo se realizan con el objetivo de determinar la inestabilidad del valor de propiedad del material bajo condiciones específicas de almacenamiento (temperatura, humedad, luz, campos magnéticos, etc.). Los estudios de

estabilidad a corto plazo se realizan para determinar la inestabilidad del valor de propiedad bajo las condiciones de transporte. El estudio de estabilidad a corto plazo siempre debe tener una duración mayor al tiempo aproximado de transporte. Además, los ensayos de estabilidad requieren de un gran número de muestras y que el método del estudio trabaje bajo condiciones de repetibilidad.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los materiales de referencia certificados hasta la fecha para análisis de cualquier tipo de agua han sido producidos y comercializados por Institutos Nacionales de Metrología. El número de empresas europeas acreditadas como productores de materiales de referencia bajo requisitos de la Norma ISO 17034 son muy escasas y concretamente en España solamente existen tres empresas acreditadas por ENAC como productores de materiales de referencia. El primer reto tecnológico por tanto de este proyecto residió en que ISC-Science se convirtiera en la primera empresa a nivel mundial capaz de producir y comercializar un material de referencia certificado para elementos en aguas limpias.

Por otra parte, el número de materiales de referencia certificados disponibles para validar metodologías de determinación de elementos traza en aguas de consumo es muy limitado y no cubre las necesidades de los laboratorios encargados de controlar la salubridad del agua potable. Solamente existen cuatro aguas de consumo certificadas, pero ninguna de ellas está certificada en los 29 elementos solicitados por los laboratorios de análisis que controlan la calidad del agua. El resto de los materiales de referencia para análisis elemental no son aguas de consumo, sino aguas de mar, de estuario, subterráneas o de manantial. Dentro de las aguas de consumo certificadas, los elementos que no se encuentran certificados en los MRCs actuales son Ag, Sn, Ti, y algunos de ellos no poseen valores certificados para Be, Li, Se y Tl. Por tanto, los laboratorios que quisieran validar las determinaciones de estos elementos no podrían hacerlo ni siquiera comprando varios de ellos, lo cual incrementaría notablemente el precio de la validación. La empresa ha afrontado el reto de ser la primera empresa a nivel mundial que produzca un material de referencia demandado por laboratorios internacionales que controlan la calidad del agua de consumo. Además, desde un punto de vista técnico, el material de referencia que se ha desarrollado no solo incluye todos los elementos certificados en los materiales disponibles en el mercado sino también los anteriormente mencionados de modo que pueda responder a la demanda de los laboratorios de control de calidad de aguas de consumo.

### **4. CONCLUSIONES**

El control de calidad y la validación de metodologías analíticas requieren del uso de Materiales de Referencia Certificados (MRCs). La Entidad Nacional de Acreditación (ENAC), establece en su política de trazabilidad metrológica (NT-74) la necesidad de disponer de materiales de referencia trazables y producidos por organismos acreditados bajo la norma ISO 17034. Los materiales de referencia certificados van dirigidos tanto a los laboratorios de investigación, como a los laboratorios rutina, para la puesta a punto y validación de nuevas metodologías, y que tienen que llevar a cabo los análisis de elementos en matrices similares en sus ensayos. En la actualidad, los materiales de referencia certificados que están disponibles comercialmente son escasos y de elevado precio. Se ha logrado por primera vez producir, certificar y acreditar por ENAC un MRC en aguas de consumo que cuenta con 29 elementos químicos de concentración certificada. Este producto no solo aporta seguridad y certidumbre en el control metrológico de la calidad de las aguas de consumo humano, sino que permite a los laboratorios de metrología mejorar significativamente la calidad de sus resultados.

## 5. REFERENCIAS

- [1] Real Decreto 902/2018 BOE-A-2018-10940. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2018/07/20/902>.
- [2] Real Decreto 140/2003 BOE-A-2003-3596. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2003/02/07/140/con>.
- [3] UNE-EN ISO/IEC 17025. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0059467>.
- [4] ISO Guide 35:2017. <https://www.iso.org/standard/60281.html>.
- [5] Guía ISO 30:2015 “Materiales de Referencia – Términos y definiciones”. <https://www.iso.org/standard/46209.html>.
- [6] Guía ISO/IEC 99:2007 “Vocabulario internacional de metrología”. <https://www.iso.org/standard/45324.html>.
- [7] UNE-EN ISO 17034:2017. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0058602>.
- [8] J. Ignacio García Alonso, Pablo Rodríguez-González. *Isotope Dilution Mass Spectrometry*. Royal Society of Chemistry (2013)
- [9] UNE-EN ISO 17294-2:2017. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0057910>

## 6. AGRADECIMIENTOS

Innovative Solutions in Chemistry S.L. ha sido beneficiaria de la subvención concedida para el Proyecto "Desarrollo de un proceso de producción de un material de referencia certificado para la determinación de elementos traza en aguas de consumo según la Norma ISO 17034" con Nº de Expediente IDE/2020/000444, en el marco de la convocatoria para la concesión de subvenciones dirigidas a empresas asturianas para el desarrollo de proyectos de I+D+i en el marco de la Estrategia Asturias RIS3 (Programa RIS-Empresa), apoyado por el Instituto de Desarrollo Económico del Principado de Asturias (IDEPA) y cofinanciado por la Unión Europea a través del PROGRAMA OPERATIVO FONDO EUROPEO DE DESARROLLO REGIONAL DE ASTURIAS 2014-2020.