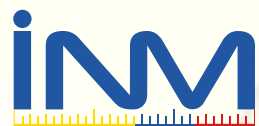




El progreso
es de todos

Mincomercio



Instituto Nacional
de Metrología
de Colombia



Red Colombiana de
METROLOGÍA

Guía de Trazabilidad
Metroológica para

Métodos no Instrumentales

2022

Para mayor 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
contacto@inm.gov.co - contacto@rcm.gov.co
www.inm.gov.co

2022
ISBN: 978-958-53805-7-8

Cualquier mención de productos comerciales en esta Guía publicada por el INM es solo para información y no implica ningún tipo de recomendación o respaldo por parte del INM.

Este documento se elaboró con ayuda del editor \LaTeX Overleaf y el editor de gráficos vectoriales libre y de código abierto Inkscape. La fotografía de la portada y la contraportada son modificaciones a un trabajo del fotógrafo Jack Moreh (Portugal).

PRESENTACIÓN

Este documento es el resultado del trabajo conjunto entre el Instituto Nacional de Metrología de Colombia - INM y miembros de la Red Colombiana de Metrología - RCM (Grupo Técnico Temático de Metrología Química), con el fin de propender por la uniformidad y coherencia en criterios técnicos mínimos a emplear por los laboratorios de ensayo que usan metodologías reconocidas internacionalmente y se ha elaborado recogiendo el conocimiento y la experiencia de los miembros del equipo de trabajo, de tal forma que pueda ser usado como base para la elaboración de procedimientos e instructivos prácticos por parte de los laboratorios de calibración y ensayo. En este sentido lo consignado en este documento se constituye en un referente para:

- a Los laboratorios de ensayo que involucren los métodos o criterios técnicos consignados en este documento.
- b Los laboratorios internos de las organizaciones o fabricantes que requieran el uso de estos métodos o criterios técnicos.

EQUIPO DE TRABAJO

Este documento fue elaborado en el espacio del Grupo Técnico Temático de Metrología Química de la Red Colombiana de Metrología. Para el desarrollo del documento se contó con la participación de profesionales del Instituto Nacional de Metrología de Colombia y miembros de los laboratorios de ensayo que han participado en las reuniones del grupo técnico.

REVISIÓN

Mesa de Trabajo Técnico Científica de la Subdirección de Metrología Química y Biología.

S

kg

m

A

cd

K

mol

S

OBJETIVO

El objetivo de esta guía es ilustrar el concepto de trazabilidad metrológica desde la química analítica con enfoque en las mediciones de propiedades que se determinan utilizando métodos de medición no instrumentales.

ALCANCE

Este documento va dirigido a los laboratorios de ensayo químico que utilizan métodos de medición no instrumentales para la generación de resultados de medición de propiedades cuantitativas.

GENERALIDADES

Los métodos químicos de medición están presentes en diversas facetas de nuestra cotidianidad. La información obtenida a través de las mediciones químicas es clave para la toma de decisiones en un amplio abanico de aplicaciones cuyos objetivos pueden abarcar, por ejemplo, la determinación de sustancias peligrosas en alimentos, la cuantificación de nutrientes biodisponibles en suelos o el control de calidad en productos terminados, entre muchos otros más. Los procesos de medición en química pueden dividirse en instrumentales y no instrumentales dependiendo de la estrategia que emplean para generar un resultado. Los métodos químicos instrumentales gozan hoy en día de una mayor popularidad respecto a los no instrumentales, pero los métodos no instrumentales son aún muy relevantes en algunos contextos, por lo que es imprescindible asegurar la calidad y confiabilidad de los resultados que generan.

Un resultado confiable debería ser comparable con cualquier otro resultado obtenido de manera independiente para el mismo espécimen. La manera de hacer que dos resultados de medición independientes puedan ser comparables entre sí es asegurando que ambos resultados sean a su vez comparables contra una referencia común. En este caso se habla de que los resultados deben contar con trazabilidad metrológica. Un resultado sin trazabilidad metrológica no es comparable contra otro resultado de medición y esto puede representar una barrera técnica al comercio de bienes y servicios entre distintos países e incluso al interior de un mismo país.

La importancia de la trazabilidad metrológica en los resultados de medición es reconocida por los entes de regulación y normalización nacionales e internacionales: producir resultados de medición con trazabilidad metrológica es un requisito fundamental para demostrar la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (ICONTEC, NTC-ISO-IEC 17025:2017) y de los productores de materiales de referencia (ICONTEC, NTC-ISO 17034:2017).





1 | Introducción

Cuando se aplica un método de medición a un objeto de ensayo se espera obtener información sobre alguna de sus propiedades. La información que se genera está contenida en lo que se denomina resultado de medición y es muy importante conocer de manera objetiva su confiabilidad porque con frecuencia los resultados orientan la toma de decisiones en aspectos del medio ambiente, la salud y los principales sectores económicos del país. Asegurar la confiabilidad de un resultado de medición implica que este debe ser válido en cualquier parte del mundo. La validez de un resultado de medición implica que el resultado de medición debe ser comparable con otros resultados de medición que eventualmente se podrían obtener de manera independiente para la misma muestra analítica. Esto se logra asegurando que los resultados de medición cuenten con trazabilidad metrológica a una referencia apropiada.

La trazabilidad metrológica en química analítica es un asunto de suma importancia porque los análisis químicos están presentes en muchas de las actividades humanas. Los resultados de los métodos de medición de propiedades químicas pueden ayudar a definir estrategias agrícolas, orientar en la transformación de materias primas para generar productos con valor agregado, evaluar la inocuidad de productos alimenticios, monitorear ambientalmente parte de un ecosistema, apoyar el diagnóstico de enfermedades virales en seres vivos y están presentes en muchas otras facetas de nuestra cotidianidad. En todos los casos, una información de alta calidad es fundamental para la generación de conclusiones acertadas.

Considere por ejemplo un volumen de agua residual que generó un complejo industrial y que contiene un contaminante cuya concentración máxima se encuentra regulada en la legislación. Para establecer como disponer el agua residual es necesario realizar un análisis químico que permita conocer las características del residuo. Si el resultado de medición indica que la cantidad del contaminante es mucho menor a la que realmente contiene la muestra es posible que se cometa una negligencia al descargar el agua residual a un afluente cercano sin previamente practicarle algún tratamiento y esto generaría un impacto negativo, difícil de remediar, al medio ambiente. Por otro lado, si el resultado indica que la cantidad del contaminante es mucho mayor a la real puede que se incurra en gastos innecesarios tratando de mejorar la calidad del vertimiento para cumplir con los criterios de la legislación. Ambos casos son indeseables y se podrían evitar en cuanto más se acerque el resultado de medición a la realidad de la muestra analítica bajo estudio. Si la información que proporciona un método de medición es confiable será más fácil utilizar los resultados que genera para tomar las decisiones correctas.

La diferencia que comúnmente surge entre el valor real de una propiedad y el valor de un resultado de medición principalmente se debe a que todas las mediciones están afectadas por error aleatorio y por lo tanto tienen asociado un cierto grado de duda. Cuando se realiza una medición es imposible conocer de manera exacta el valor de la propiedad que se quiere medir. Los resultados de medición son solo aproximaciones o estimaciones de los valores reales de los mensurandos¹ que se busca conocer (ICONTEC, GTC 51:2019).

Ahora considere como ejemplo un lote de producción de un fertilizante que se pretende exportar, al que un laboratorio de control de calidad le cuantifica la fracción másica de micronutrientes. Cuando el fertilizante llega al puerto de destino es probable que el comprador realice un muestreo y analice nuevamente algunos de los micronutrientes en el fertilizante, con el fin de confirmar la calidad del producto que está adquiriendo. Los resultados de medición del laboratorio contratado por la parte que compra incluyen, el error aleatorio y se espera que presenten una diferencia dentro del criterio de aceptación. Si está por arriba de ese criterio podría ser indicio de que el producto sufrió degradación o adulteración en el camino, pero también podría revelar que alguno de los dos laboratorios no está haciendo su trabajo de la mejor manera. En caso de que los resultados de los laboratorios no sean consistentes valdrá la pena preguntarse si dichos resultados son comparables entre sí. Para que dos resultados de medición sean metrológicamente comparables se necesita que dichos resultados estén relacionados con una referencia metrológica común. En otros términos, los resultados de medición deben contar con trazabilidad metrológica.

La trazabilidad metrológica es una propiedad de un resultado de medición. El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) define resultado de medición como un conjunto de valores que se atribuyen al mensurando y que debe ir acompañado de toda la información relevante asociada (JCGM, 2012). En mediciones químicas se presentan tres casos comunes de mensurandos:

1. Propiedad cuantitativa que se puede expresar completamente con un número y una referencia. Este es el caso, por ejemplo, de la concentración total de cantidad de cromo en una muestra de suelo.
2. Propiedad cuantitativa en la que el resultado de medición corresponde a un valor de una propiedad cuando la muestra se analiza bajo ciertas condiciones particulares. Un ejemplo puede ser la cantidad de cromo lixiviable en una muestra de suelo.
3. Propiedad cualitativa de un material, como podría ser la identificación (presencia o ausencia) de un analito en un material.

Los resultados de medición de los mensurandos del tercer tipo usualmente no requieren del reporte de la incertidumbre asociada o de la cadena de trazabilidad metrológica que los soporta (ICONTEC, NTC-ISO-IEC 17025:2017). Este tipo de mensurandos se encuentran fuera del alcance de esta guía. Información

¹Mensurando es un término que refiere a la cantidad que se pretende medir (VIM, 2.3. JCCM, 2012) y no se debe confundir con *analito* que refiere a la identidad de la especie que se quiere cuantificar o identificar. Un analito no es una propiedad del material bajo estudio, como sí lo puede ser la cantidad de dicho analito presente en el material de interés.

concerniente a su incertidumbre asociada y a estrategias para evaluar el desempeño de las técnicas químicas analíticas cualitativas puede encontrarse en la referencia Eurachem Guide, 2021.

Los mensurandos del segundo inciso se denominan mensurandos operacionalmente definidos. Estos mensurandos se establecen con referencia a un procedimiento de medición aceptado por consenso o recomendados por la normatividad, y sus resultados solo pueden compararse con aquellos que se obtienen utilizando el mismo método de medición (ICONTEC, NTC-ISO 17034:2017). En el ejemplo de la cantidad de cromo lixiviable en una muestra de suelo, el resultado de medición dependerá de la manera en la que se realice el proceso de lixiviación (Brown y Andres, 2020).

Los resultados de medición del primer tipo son independientes del método de medición que se utilice. Resultados obtenidos por diferentes técnicas deberían ser comparables entre sí siempre y cuando estos cuenten con trazabilidad metrológica a la misma referencia.

1.1 Trazabilidad metrológica

Trazabilidad metrológica se define en el VIM como *la propiedad de un resultado de medición por la cual este puede relacionarse con una referencia por medio de una cadena ininterrumpida de calibraciones cada una de las cuales contribuye a su incertidumbre* (JCGM, 2012). La trazabilidad metrológica permite que distintos resultados de medición obtenidos para un mismo mensurando sean comparables entre sí, a pesar de que estos se obtengan bajo distintas condiciones, en distintos lugares, e incluso empleando métodos de medición completamente diferentes (para mensurandos que no son operacionalmente definidos).

La definición de trazabilidad metrológica aplica a los resultados de medición y no a un laboratorio o a un equipo de medición. Es erróneo declarar que un laboratorio o un instrumento de medición son trazables. Cuando un resultado de medición es metrológicamente trazable se deben conocer todos los detalles sobre la cadena de comparaciones que le transfieren trazabilidad metrológica. Los aspectos más relevantes de la cadena de trazabilidad metrológica se deben incluir en el reporte del resultado de medición.

La referencia con la que se quiere relacionar el resultado de medición en cuestión por medio de una cadena de trazabilidad metrológica debe ser clara y aceptada. El laboratorio que genera un resultado de medición y las personas que utilizan esa información para tomar decisiones se deben comunicar en los mismos términos. Idealmente las referencias que se utilizan deberían ser aceptadas internacionalmente y su información debería ser de libre acceso en todo el mundo. Un tipo de referencia muy conveniente son las unidades de medición.

1.1.1 Sistema Internacional de Unidades

Cuando un resultado de medición utiliza como referencia una unidad de medición se espera que dicha referencia sea una unidad base o una unidad derivada del Sistema Internacional de Unidades (SI). Las unidades del SI son entendidas y aceptadas en la mayor parte del mundo, son consistentes entre sí y por lo general son fáciles de utilizar. El Folleto del SI describe la historia y la definición

actual de cada unidad y es publicado por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), quien es la máxima autoridad mundial en metrología (BIPM, 2019).

El SI se compone de siete unidades básicas que comprende las magnitudes de masa, longitud, tiempo, intensidad de corriente eléctrica, temperatura termodinámica, cantidad de sustancia e intensidad lumínica. En el pasado estas unidades se definían en su mayoría con referencia a patrones tangibles que eran custodiados por el BIPM. Los patrones se manipulaban con meticulosidad para salvaguardar su integridad, pero se demostró que los valores de sus propiedades presentaban pequeños cambios en el tiempo. Debido a esto las unidades del SI fueron redefinidas en términos de constantes físicas universales que aseguran su perpetua validez y consistencia (BIPM, 2019). Estas constantes universales por definición tienen valores exactos y no poseen incertidumbre. Las unidades del SI y las constantes físicas que las definen se muestran en la Figura 1.1. Algunos ejemplos de unidades derivadas del SI que con frecuencia se utilizan en los resultados de medición en química se muestran en la Tabla 1.1.

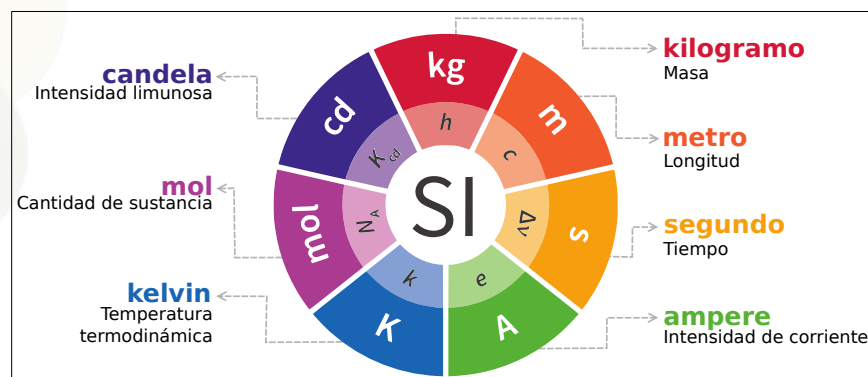


FIGURA 1.1: Unidades del SI y las constantes físicas universales que las definen: h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, $\Delta\nu$ es la frecuencia de la radiación que emite un átomo de cesio bajo determinadas condiciones, e es la carga elemental de un protón, k es la constante de Boltzmann, N_A es la constante de Avogadro y K_{cd} es la eficacia luminosa de una fuente de radiación monocromática especificada.

TABLA 1.1: Unidades derivadas del SI comúnmente usadas en química.

Magnitud	Unidades
Cantidad de sustancia	[mol]
Concentración (de cantidad de sustancia)	[mol dm ⁻³], [mol kg ⁻¹]
Fracción másica	[g g ⁻¹], [g kg ⁻¹], [mg kg ⁻¹] [μg kg ⁻¹], [ng g ⁻¹]
Fracción masa/volumen	[g dm ⁻³], [mg dm ⁻³], [μg dm ⁻³]
Fracción volumétrica	[dm ³ dm ⁻³], [cm ³ cm ⁻³]

En algunos reportes de resultados de medición es común encontrar los símbolos de porcentaje (%), partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb). Estas expresiones no son unidades de medición para concentración, sino que son símbolos que indican que las cantidades que acompañan deben dividirse por 100,

1×10^6 y 1×10^9 , respectivamente. Si un resultado se expresa utilizando estas convenciones es necesario indicar el tipo de magnitud que se quiere representar, la cual generalmente es fracción másica ([g g⁻¹]).

1.1.2 Cadenas de trazabilidad metrológica al SI

Las unidades del SI descritas en la sección anterior se encuentran en la cima de la pirámide de trazabilidad metrológica, la cual se ilustra en la Figura 1.2.



FIGURA 1.2: Niveles jerárquicos de trazabilidad metrológica.

En el segundo nivel más alto de pirámide de trazabilidad metrológica se encuentran los patrones primarios. En química los patrones primarios por lo general son materiales de referencia certificados (MRCs) producidos por los institutos nacionales de metrología y cuyos valores de la propiedad de interés se asignan por medio de un **método primario**. Los métodos primarios son métodos con las más altas cualidades metrológicas que proveen resultados de medición con trazabilidad metrológica directa a las unidades del SI.

En el tercer nivel de la pirámide se encuentran los patrones secundarios en los que los valores de las propiedades tienen trazabilidad metrológica por medio de comparaciones contra el valor de la misma propiedad (o similar) en los patrones primarios. Los patrones de trabajo se encuentran un nivel más abajo de la pirámide metrológica y en algunos casos estos son el enlace entre los resultados de un análisis de rutina que se realiza en un laboratorio y los niveles más altos de la pirámide de trazabilidad metrológica. Los patrones de trabajo, en el cuarto nivel, pueden usarse para diseminar trazabilidad metrológica desde un patrón de mayor jerarquía metrológica hacia un resultado de análisis de rutina. Estos conceptos se aterrizan de manera más clara en el ejemplo que se expone en el Capítulo 3.

Algunos métodos de medición presentan sesgo en sus indicaciones (error sistemático) y requieren la aplicación de correcciones para obtener resultados de medición. Los factores de corrección influyen el valor de los resultados de medición y por lo tanto es necesario que estos factores sean metrológicamente trazables (Bièvre y col., 2011). Para este fin, los factores de corrección se deben calcular utilizando referencias metrológicamente trazables: valores de las propiedades certificadas en MRCs o resultados metrológicamente trazables que produce algún método de referencia de la magnitud que se mide.

En la definición del VIM para trazabilidad metrológica se resalta que cada una de las comparaciones en la mencionada cadena ininterrumpida de calibraciones tiene una contribución a la incertidumbre final del resultado (JCGM, 2012). La incertidumbre de un resultado es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente podrían ser atribuidos al mensurando (JCGM, 2012). Entre más grande sea la incertidumbre de un resultado de medición, mayor es el grado de duda que existe alrededor de su valor numérico. La trazabilidad metrológica de un resultado está directamente relacionada con su incertidumbre y cuantos más eslabones tenga la cadena ininterrumpida de comparaciones, la incertidumbre del resultado que se genera es mayor.

Podría resultar intuitivo para un laboratorio desear que la cadena de trazabilidad de sus resultados de medición sea lo más corta posible para generar resultados con incertidumbre pequeñas. Dos factores deben considerarse en este escenario:

- Los métodos analíticos deben ser apropiados para su uso propuesto y debe existir evidencia objetiva de que esto en realidad se cumple (Eurachem Guide, 2014). Si bien las incertidumbres pequeñas son por lo general deseables, basta con que los resultados del método sean lo suficientemente buenos para el fin que se les destina.
- Los costos asociados a los patrones aumentan de manera importante cuando se asciende en la pirámide de trazabilidad.

En la mayoría de los casos puede que no sea económicamente rentable ofrecer resultados de medición de muestras de rutina donde la trazabilidad metrológica viene dada por la comparación directa contra un patrón primario. Es importante señalar que siempre se debe buscar un equilibrio entre la calidad del resultado que se entrega y la cantidad de esfuerzo y recursos que se invierten en su generación.

1.1.3 Cadenas de trazabilidad metrológica alternativas

Las unidades del SI no son la única referencia metrológica posible (Bièvre y col., 2011). Muchas veces en química no es posible establecer trazabilidad metrológica directamente al SI porque resulta imposible contar con patrones de todos los analitos posibles en todas las matrices que se analizan. Este es un caso particularmente común para los mensurandos operacionalmente definidos. Alternativamente la cadena de trazabilidad metrológica puede conducir a alguna de las siguientes referencias (BIPM, OIML, ILAC e ISO, 2018):

- Valores de las propiedades certificadas en MRCs.
- Resultados de procedimientos de medición de referencia.
- Resultados de métodos especificados.
- Patrones escogidos por consenso que se encuentren claramente descritos y aceptados.

Obtener resultados satisfactorios en ensayos de aptitud no demuestra automáticamente que los resultados de medición que genera un laboratorio son metrológicamente trazables (Bièvre y col., 2011). Siempre se debe contar con la documentación que sustenta la cadena de trazabilidad metrológica que permite la comparabilidad metrológica de los resultados de medición.





2 | Métodos no instrumentales en química analítica

La química analítica estudia la composición de los materiales por medio de la identificación de sustancias (análisis cualitativo), o de la determinación de la cantidad de tales sustancias (análisis cuantitativo).

El **análisis químico cualitativo** podría dividirse en dos ramas dependiendo del tipo de objetivo que se busque cumplir:

1. Intentar confirmar la presencia o la ausencia de una sustancia que ya se encuentra identificada y que podría estar presente en el material.
2. Intentar elucidar la estructura de una sustancia desconocida que se encuentra presente en el material.

El segundo caso suele ser sustancialmente más difícil que el primero, y lograr objetivos de este tipo pueden requerir considerables esfuerzos de investigación para su alcance. El primer caso tiene gran similitud con el análisis cuantitativo ya que la presencia de la sustancia de interés solo se puede confirmar cuando esta se encuentra a partir de cierto nivel de concentración y además, su ausencia no puede confirmarse nunca con certeza porque dicha conclusión siempre estará limitada por la capacidad de detección que tenga el método de medición.

El **análisis químico cuantitativo** podría dividirse en dos clases dependiendo de la estrategia de cuantificación que se emplee:

1. Los **métodos instrumentales** utilizan alguna propiedad fisicoquímica que es proporcional a la concentración o a la fracción de una especie en un material. Los fenómenos más utilizados para tal fin por lo general tienen que ver con la interacción de la materia con la luz (técnicas espectroscópicas) o con los campos eléctricos (técnicas electroquímicas). Los modelos teóricos que explican el valor de las propiedades que se miden (absorción, emisión, fluorescencia, conductividad eléctrica, intensidad de corriente eléctrica de polarización, entre otros) como función de la concentración de la especie están bien definidos, pero en términos prácticos suelen reemplazarse por funciones empíricas que se calculan utilizando patrones con cantidades conocidas de la especie de interés (patrones de calibración), dando lugar a las denominadas curvas de calibración (Skoog y col., 2013).
2. Los **métodos no instrumentales** o métodos clásicos utilizan reacciones químicas en las que participa la especie de interés. Se puede monitorear el grado de avance de la reacción a medida que se añade de manera controlada uno de los reactantes (**titulaciones/valoraciones**) o se puede medir la masa del

producto de la reacción cuando el analito de interés ha reaccionado completamente (**gravimetrías**).

Si bien los métodos instrumentales gozan hoy en día de una mayor popularidad para los análisis de rutina en los laboratorios de ensayo por su gran capacidad de automatización y su excelente sensibilidad para el análisis de sustancias a muy bajos niveles de concentración, en ciertos escenarios los métodos clásicos suelen generar resultados de medición con una mayor exactitud. Por esta razón, los métodos no instrumentales suelen ser los escogidos para caracterizar los materiales a partir de los cuales se preparan los patrones de calibración que luego se emplean en la calibración de los métodos instrumentales (Skoog y col., 2013).

2.1 Titulaciones

Las titulaciones son métodos estequiométricos que establecen sus resultados de medición utilizando coeficientes estequiométricos y pesos atómicos de la reacción química en la que se fundamenta. La reacción puede ser de tipo heterogénea (precipitación en gravimetría y titulación) u homogénea (titulación en disolución). La titulación se basa en el uso de patrones químicos analíticos que reaccionan de manera estequiométrica con el analito. Los cálculos del resultado de medición utiliza relaciones de volumen o de masa de los patrones químicos que se adicionan y la concentración de cantidad de las especies químicas en tales patrones (por ejemplo, la concentración de iones hidronio en un patrón de ácido clorhídrico).

La titulación requiere de la medición del volumen (o de la masa) de una disolución patrón (disolución titulante) necesario para que el analito presente en la disolución muestra reaccione cuantitativamente. El punto de equivalencia de la titulación corresponde a la cantidad teórica de disolución titulante necesaria para reaccionar estequiométricamente con la cantidad de analito presente en la muestra. El punto final de la titulación se alcanza cuando un sistema indicador proporciona la señal visual o instrumental de que el punto de equivalencia se ha alcanzado. En un escenario ideal el punto final debería coincidir con el punto de equivalencia.

En una titulación volumétrica el volumen de disolución titulante se mide con una bureta. En una titulación gravimétrica la masa de la disolución titulante se mide con una balanza. La cadena de trazabilidad metrológica debe incluir la calibración del equipo que se usa (la bureta o la balanza) y también debe incluir la concentración de la especie química que reacciona en la disolución titulante.

2.2 Gravimetrías

Es una técnica de cuantificación clásica que proporciona información sobre la cantidad de sustancia (o concentración de un analito) a partir de pesajes del analito en sí, un producto de reacción estequiométrico o un derivado. El instrumento utilizado para este propósito es una balanza analítica, que se calibra con pesos de transferencia. El método no utiliza materiales de referencia químicos analíticos y no implica la calibración de métodos, pero si requiere de la

calibración del equipo (balanza), por medio de patrones no analíticos. La cadena de trazabilidad corta, que conduce al prototipo del kilogramo, generalmente da como resultado una alta precisión y veracidad que hacen de la gravimetría un método potencialmente primario. Por otro lado, las propiedades analíticas de los accesorios no son tan buenas: el método requiere mucha mano de obra, requiere mucho tiempo y es difícil de automatizar en su conjunto.

2.2.1 Métodos gravimétricos

Los métodos gravimétricos pueden separarse en tres grupos de operaciones preliminares:

1. **Precipitación química:** se adiciona un reactivo químico a la muestra que contiene el analito en disolución, hasta que este se convierte en un compuesto insoluble o disminuye su solubilidad. Es la opción más comúnmente utilizada, pues permite la determinación tanto de cationes como de aniones.
2. **Electrodeposición:** se realiza a través del uso de sistemas electroquímicos compuestos principalmente por una fuente de corriente eléctrica directa que fija un potencial entre un electrodo (ánodo), donde se produce una oxidación, y otro (cátodo), donde se produce una reducción. Ambos electrodos están sumergidos en la disolución que contiene el analito, el cual se deposita en el cátodo hasta que prácticamente desaparece de la disolución. El cátodo es pesado antes y después de la electrólisis y la diferencia de masas es la cantidad de analito que inicialmente estaba presente en la muestra.
3. **Volatilización por calentamiento de muestra:** para este modo gravimétrico existen dos enfoques:
 - a) Diferencia de masa de la muestra antes y después del calentamiento, de esta manera la humedad de la muestra se puede determinar.
 - b) Retención selectiva del analito después de la volatilización, ejemplos comunes son gases liberados durante el calentamiento y luego atrapados en trampas químicas que son pesadas antes y después de la volatilización que permiten determinar la masa del gas en la muestra.



3 | Ejemplo

3.1 Acidez total en aguardiente de caña anisado

El aguardiente de caña anisado es una bebida alcohólica destilada importante para Colombia desde un punto de vista cultural y económico. La fracción volumétrica de alcohol etílico es el parámetro más importante a considerar en el control de calidad de este tipo de productos, seguido por su acidez total, debido al importante efecto que tiene sobre su sabor.

La determinación de acidez total en bebidas alcohólicas destiladas se hace por titulación ácido-base utilizando como titulante una disolución de hidróxido de sodio (ICONTEC, NTC 5114:2019). El procedimiento de medición es: una alícuota de 100 cm^3 se dispone en un matraz de Erlenmeyer de 250 cm^3 , se añaden 3 gotas de una disolución indicadora de fenolsulfofenoltaleína (rojo de fenol)¹ y la disolución se titula con hidróxido de sodio de concentración aproximada 0.01 mol dm^{-3} bajo agitación constante hasta que su color vire desde un color amarillo pálido a un color rosado que se mantenga durante al menos 10 s.

La acidez total A_T se expresa como la fracción masa/volumen de ácido acético en la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación de medida:

$$A_T = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{HO}^-}}{V_m} \cdot W_{\text{AcOH}} \cdot 1000 \quad (3.1)$$

donde V_{NaOH} es el volumen de titulante añadido hasta el punto de viraje del indicador [cm^3], C_{HO^-} es la concentración de cantidad de sustancia de iones hidroxilo en la disolución titulante [mol dm^3], V_m es el volumen de la muestra que se tituló [cm^3], W_{AcOH} es la masa molar del ácido acético ($60.052 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$) y el número 1000 es un factor de conversión para pasar de gramos a miligramos. Las unidades del resultado final son [mg dm^{-3}].

Una combinación de resultados que se obtienen por distintos métodos y que son trazables a una misma referencia son trazables también a dicha referencia (ICONTEC, NTC-ISO-IEC 17025:2017). La Tabla 3.1 contiene comentarios sobre la trazabilidad metrológica de los factores que aparecen en el lado derecho de la Ecuación 3.1 exceptuando la de la concentración de cantidad de sustancia

¹La disolución de rojo de fenol se prepara disolviendo cerca de 20 mg del reactivo en 5.7 cm^3 de una disolución de hidróxido de sodio de concentración aproximada 0.01 mol dm^{-3} y completando con agua destilada hasta un volumen final de 100 cm^3 . La adición de hidróxido de sodio a la muestra al usar esta disolución indicadora no es significativa.

de iones hidroxilo en la disolución titulante, la cual se discute en la siguiente sección.

TABLA 3.1: Trazabilidad metrológica de los factores a la derecha de la Ecuación 3.1 excluyendo C_{HO^-} .

Cantidad	Trazabilidad metrológica
V_{NaOH}	Esta magnitud se indica en la bureta utilizada y su trazabilidad viene dada por la calibración que realiza un laboratorio de calibración competente y acreditado, cuyos resultados de calibración son trazables al SI por medio del servicio de calibración de alta jerarquía metrológica del Instituto Nacional de Metrología.
V_m	Esta magnitud se mide utilizando una pipeta aforada del volumen requerido y su cadena trazabilidad es similar que la del inciso anterior.
W_{AcOH}	Este valor puede calcularse a partir de las masas atómicas de los elementos presentes en el ácido acético. Los valores con trazabilidad metrológica y con sus respectivas incertidumbres se publican por la Comisión sobre Abundancia de Isótopos y Pesos Atómicos (CIAAW) de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Meija y col., 2016).
1000	Es un factor de conversión de unidades exacto.

3.1.1 Trazabilidad metrológica de C_{HO^-}

El hidróxido de sodio es una sustancia higroscópica (que absorbe la humedad del ambiente) y delicuescente (absorbe tanta humedad que en un punto se disuelve en sí misma y forma una disolución). Adicionalmente, las disoluciones alcalinas reaccionan con el dióxido de carbono atmosférico en una reacción de neutralización que disminuye la concentración de los iones hidroxilo paulatinamente. A la disolución titulante se le debe asignar el valor de concentración el día de su uso, para lo cual puede titularse una disolución ácida preparada a partir de un patrón apropiado o a la que se le conozca su concentración de iones hidronio por otro medio. La trazabilidad metrológica de la concentración de cantidad de sustancia de iones hidroxilo se obtiene a través de la referencia que se utilice, por medio de una ecuación de medida similar a la Ecuación 3.1:

$$C_{\text{HO}^-} = C_{\text{H}^+, \text{asig.}} \cdot \frac{V_{\text{ali.}}}{V_{\text{NaOH, asig.}}} \quad (3.2)$$

donde $C_{\text{H}^+, \text{asig.}}$ es la concentración de iones hidronio en la disolución patrón [mol dm^{-3}], $V_{\text{ali.}}$ es el volumen de la alícuota de la disolución patrón que se titula y $V_{\text{NaOH, asig.}}$ es el volumen de la disolución de hidróxido de sodio que se gasta hasta el cambio de color del indicador durante la asignación de valor de concentración.

La concentración de protones titulables en la disolución patrón se establece dependiendo del tipo de patrón que se utilice. Para patrones sólidos se considera la masa de reactivo, la masa molar de la especie, el número de protones equivalentes, el volumen final de la disolución preparada y la pureza del reactivo. Todos los parámetros deben contar con trazabilidad metrológica. La trazabilidad metrológica de la masa de reactivo es a través de la balanza que se utilice, por medio de su calibración realizada por un laboratorio competente y acreditado (ICONTEC, NTC-ISO-IEC 17025:2017). La de las magnitudes de volumen tienen cadenas de trazabilidad similares a las descritas en la Tabla 3.1.

Respecto a la pureza del material, en la mayoría de los textos importantes de química analítica (Skoog y col., 2013; Harris, 2015) se habla de *patrones primarios*

de titulación para referir sustancias que cumplen ciertas características que las hacen apropiadas para asignar valores de concentración a disoluciones titulantes. Entre las características se menciona que es necesaria una alta pureza en el material a utilizar pero desde un punto de vista de la metrología esto no es suficiente. Para el ejemplo que se discute, cuando se requieren resultados con trazabilidad metrológica no basta con utilizar hidrogenofalato de potasio tipo reactivo analítico que se ha secado a 120 °C durante cuatro horas y se ha dejado enfriar hasta temperatura ambiente dentro de un desecador. La pureza de los patrones primarios no solo debe ser alta, sino que, también debe conocerse y estar acompañada de su incertidumbre correspondiente.

Inicialmente se podría considerar la utilización de un MRC patrón primario para llevar a cabo la asignación de valor de concentración de la disolución de hidróxido de sodio. Un ejemplo de este tipo de material es el SRM 84L hidrogenofalato de potasio que es caracterizado por el NIST utilizando un método primario coulombimétrico (NIST, 2010). La incertidumbre expandida relativa en la pureza de este MRC es menor a 0.008 % pero el precio de este patrón primario es muy elevado. Para la finalidad del método que se describe no se necesita un material con una incertidumbre tan pequeña. Una alternativa podría ser utilizar un MRC patrón secundario cuyo valor de pureza se certifica con referencia al MRC primario descrito anteriormente. Un ejemplo de este tipo de materiales puede ser el reactivo hidrogenofalato de potasio de la línea Certipur® cuya incertidumbre expandida relativa es cerca de diez veces mayor (*SigmaAldrich, Potassium hydrogen phthalate*).

Como una tercera opción se puede asignar valor de concentración a la disolución de hidróxido de sodio utilizando una disolución de ácido clorhídrico a la cual se le debe conocer la concentración de (cantidad de sustancia de) iones hidronio. Este enfoque presenta dos alternativas:

- La disolución puede prepararse diluyendo un MRC del mismo ácido. Estos MRCs se encuentran disponibles comercialmente a distintos niveles de concentración.
- La disolución puede prepararse por dilución del reactivo analítico, en cuyo caso se deberá asignar valor de concentración utilizando, por ejemplo, un MRC de Tris(hidroximetil)aminometano (TRIS). Esta es una manera muy práctica de optimizar los recursos económico pues pequeñas cantidades del MRC de TRIS puede usarse para asignar valor de concentración a grandes cantidades de la disolución de ácido clorhídrico.

La cadena completa de trazabilidad metrológica para este ejemplo se muestra en la Figura 3.1.

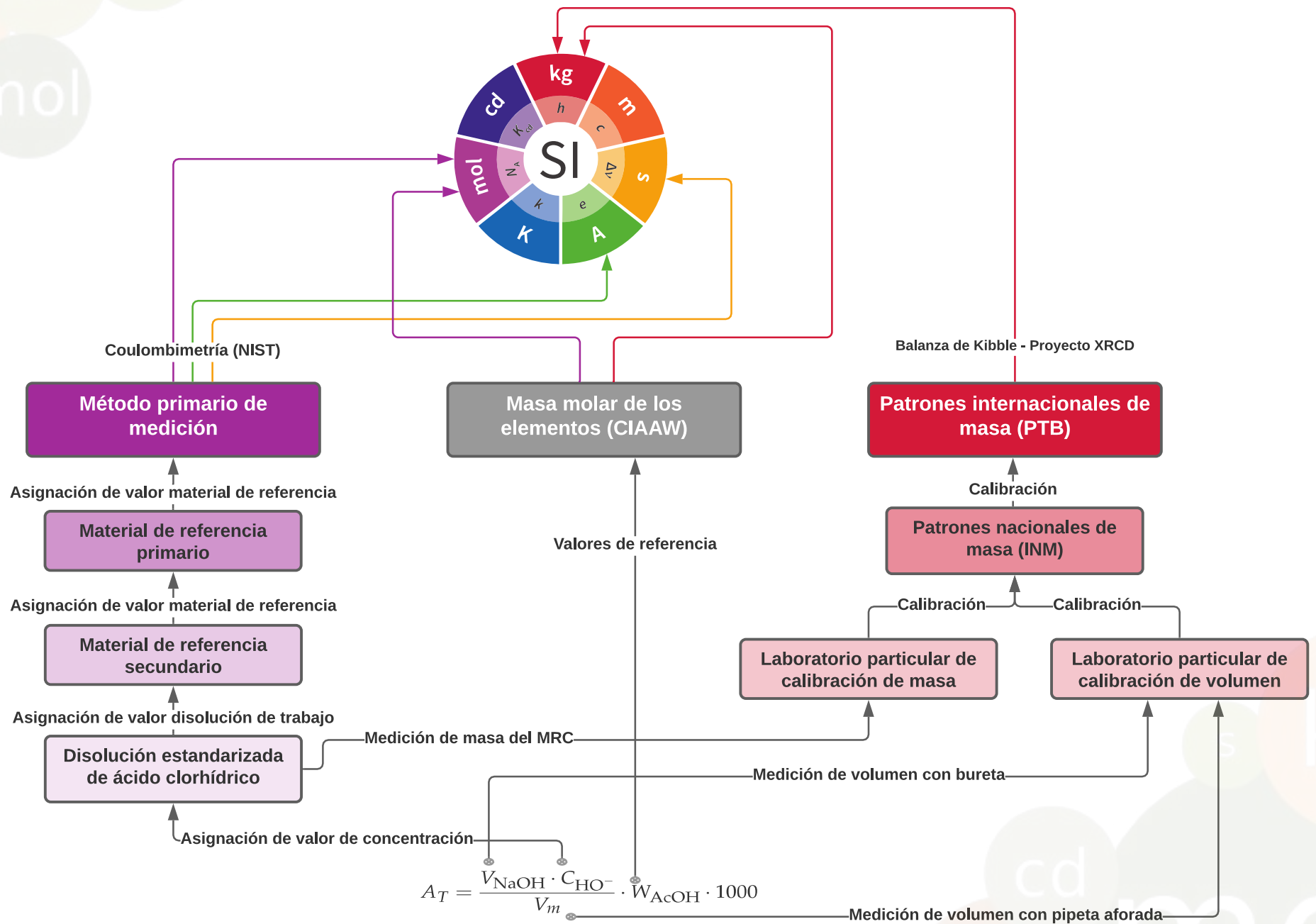


FIGURA 3.1: Cadena de trazabilidad metrológica propuesta para la determinación de acidez total en aguardiente de caña anisado por titulación ácido-base.

Bibliografía

- BIPM, Bureau International des Poids et Mesures (2019). *The SI Brochure*. 9th Edition.
- BIPM, OIML, ILAC e ISO (2018). *Joint BIPM, OIML, ILAC and ISO declaration on metrological traceability*. Inf. téc. International Bureau of Weights and Measures (BIPM), International Organization of Legal Metrology (OIML), International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) and International Organization for Standardization (ISO).
- Bièvre, Paul De y col. (2011). «Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report)». En: *Pure and Applied Chemistry* 83.10, págs. 1873-1935. DOI: doi : 10. 1351/PAC-REP-07-09-39.
- Brown, Richard J. C. y Hanspeter Andres (2020). «How should metrology bodies treat method-defined measurands?» En: *Accreditation and Quality Assurance* 25.2, págs. 161-166. ISSN: 1432-0517. DOI: 10. 1007/s00769-020-01424-w.
- Eurachem Guide (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. 2.ª ed. European Union. ISBN: 978-91-87461-59-0. URL: <http://www.eurachem.org>.
- Eurachem Guide (2021). *Assessment of performance and uncertainty in qualitative chemical analysis*. 1.ª ed. European Union. ISBN: 978-0-948926-39-6. URL: <http://www.eurachem.org>.
- Harris, Daniel C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis*. 9th. W. H. Freeman y Co. ISBN: 146413538X; 9781464135385.
- ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (GTC 51:2019). *Incertidumbre de medición. Parte 3: Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición (GUM: 1995)*. Guía Técnica Colombiana.
- ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (NTC 5114:2019). *Bebidas alcoholicas. Métodos para determinar la acidez y el pH*. Norma Técnica Colombiana.
- ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (NTC-ISO 17034:2017). *Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*. Norma Técnica Colombiana. Traducción al español de la norma elaborada por ISO, International Organization for Standardization.
- ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (NTC-ISO-IEC 17025:2017). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. Norma Técnica Colombiana. Traducción al español de la norma elaborada por ISO, International Organization for Standardization en conjunto con IEC, International Electrotechnical Commission.
- JCGM, Joint Committee for Guides in Metrology (2012). *International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms*. Vol. 3. Bureau International des Poids et Mesures.
- Meija, Juris y col. (2016). «Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)». En: *Pure and Applied Chemistry* 88.3, págs. 265-291. DOI: doi : 10. 1515/pac-2015-0305.

NIST, National Institute of Standards and Technology (2010). *Standard Reference Material 84L. Potassium Hydrogen Phthalate, Acidimetric Primary Standard*. SigmaAldrich, Potassium hydrogen phthalate. <https://www.sigmaaldrich.com/CO/en/product/mm/101965>. Accessed: 2011-11-08.

Skoog, Douglas A. y col. (2013). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9.ª ed. Cengage Learning. ISBN: 0495558281; 9780495558286.

;

Instituto Nacional de Metrología

Ak. 50 #No 26 - 55 Int. 2, Bogotá

Tel: +57 1 254 22 22

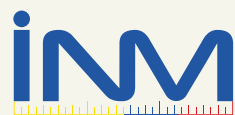
www.inm.gov.co

2022



El progreso
es de todos

Mincomercio



Instituto Nacional
de Metrología
de Colombia



Red Colombiana de
METROLOGÍA