

ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN MATERIALES DE REFERENCIA DE MATRIZ ACUOSA.

Moreno Ramírez G., Arvizu Torres R., Rodríguez Guzmán H.
Metrología de Materiales Metálicos, Centro Nacional de Metrología
km. 4,5 Carretera a los Cués Mpio. del Marqués, Querétaro
(442) 11-05-00 ext. 3940
mmoreno@cenam.mx, marvizu@cenam.mx, herodrig@cenam.mx

RESUMEN: La producción y certificación de los materiales de referencia, es una actividad clave para el establecimiento de trazabilidad de los resultados de las mediciones químicas al Sistema Internacional de Unidades (SI). Los materiales de referencia deben cubrir ciertas características dentro de las cuales una de las más importantes es la estabilidad. En este trabajo, se presenta una descripción del estudio de estabilidad a largo plazo realizada en materiales de referencia de matriz acuosa, en base al estudio de pérdidas por transpiración; que consistió en la estimación de la pérdida de masa del disolvente, cuando la masa del elemento químico permanece estable.

1. INTRODUCCION

Para la producción y certificación de materiales de referencia existen dos guías ISO, la guía ISO 34, Requerimientos Generales para la Competencia de los Productores de Materiales de Referencia, que establece los requerimientos que deben ser cubiertos para producir un material de referencia (MR) y demostrar competencia y la guía ISO 35, Certificación de Materiales de Referencia - Principios Generales y Estadísticos- establece las condiciones para realizar las pruebas de homogeneidad, pruebas de estabilidad y certificación de los materiales de referencia, entre otras. [1]

Los materiales de referencia certificados (MRC) deben cubrir ciertas características de importancia, dentro de las cuales se encuentra la estabilidad a corto y a largo plazo, ya que los MRC pueden ser inestables debido a su propiedad volátil; pueden ser sensibles a la degradación por temperatura, luz, humedad, oxígeno, actividad microbiológica entre otras. [2]

Los estudios de estabilidad, generalmente se realizan para evaluar:

- Almacenamiento (estabilidad a largo plazo) y
- Transporte (estabilidad a corto plazo)

La estabilidad a largo plazo es la inestabilidad del MRC bajo condiciones óptimas de almacenamiento. La duración de los estudios de estabilidad a largo plazo es de 24 a 36 meses. [3]

El estudio de estabilidad empleado en este proyecto para materiales de referencia de matriz acuosa, llamados también disoluciones inorgánicas de referencia certificadas, fue el "Estudio de pérdidas por transpiración". Este estudio es una evaluación de estabilidad de MRC a largo plazo.

1.1. Principio de medición.

Se basa en la estimación de la pérdida de masa del disolvente, sufrida por las disoluciones cuando son expuestas a diferentes condiciones especiales de almacenamiento en un período de tiempo; siempre y cuando la masa del elemento químico certificado permanezca constante.

La masa del disolvente se determina midiendo su peso y comparándolo contra el peso de una pesa patrón cuya masa se toma como referencia.

2. EXPERIMENTAL

El estudio de estabilidad de materiales de referencia en matriz acuosa se llevo a cabo en las siguientes etapas:

Muestreo aleatorio estratificado de los MR

Primer proceso de pesada de las botellas del MR
Establecimiento de las condiciones de almacenamiento.

Establecimiento de un programa periódico de pesada de las botellas del MR

Análisis y registro de resultados

Elaboración de un programa de computo para evaluación de la estabilidad.

2.1. Muestreo de los MR

Se eligen por muestreo estratificado, 4 botellas por cada lote de material de referencia para ser empleadas en el estudio de estabilidad.

2.2. Pesada de los MR

Una vez seleccionadas las botellas de los MR se pesan para conocer su masa inicial antes de ser sometidas a las diferentes condiciones de almacenamiento.

Las botellas de MR seleccionadas fueron pesadas en la balanza analítica con resolución de 0,1 mg mostrada en la figura 1, la cual es calibrada anualmente usando pesas con valores certificados trazables al Patrón Nacional No. 21 siguiendo el procedimiento CENAM 600-AC-P.023.



Fig. 1. Balanza analítica.

2.3. Establecimiento de las condiciones de almacenamiento.

El establecimiento de las condiciones ambientales de almacenamiento fue seleccionado de acuerdo a la exposición que tienen los MRC antes y después de que el cliente los ha adquirido, asumiendo que el cliente los mantendrá en condiciones de almacenamiento adecuadas.

- Condición de almacén bajo condiciones de temperatura de (18 ± 3) °C envasadas en doble bolsa de polietileno.
- Condición de laboratorio a temperatura de (20 ± 3) °C sin bolsas de polietileno.
- Condición de desecador con humedad relativa de aproximadamente de 99 % sin bolsa de polietileno.

- Condición de oficina a temperatura no controlada de (25 ± 5) °C sin bolsa de polietileno.

2.4. Establecimiento de un programa periódico de pesado de las botellas del MR

Se establecieron períodos de tiempo para la efectuar las pruebas de pérdida de masa del disolvente, de aproximadamente 2 meses, hasta tener un período total de 2 años, en algunos casos se consideraron hasta 4 años.

2.5. Análisis y registro de resultados

Después de haber sido sometidas las botellas de MRC a las diferentes condiciones de almacenamiento, y pesadas durante los períodos de tiempo establecidos, se procedió a analizar la pérdida de masa producto de la pérdida por transpiración a través de las paredes y la tapa de la botella, empleando un modelo matemático.

2.6. Elaboración de un programa de cómputo para evaluación de la estabilidad.

Apoyados sobre el procedimiento "Monitoreo de estabilidad de disoluciones de referencia por el método de pérdidas por transpiración", es diseñado el programa para el cálculo de pérdida por transpiración.

2.7. Modelos matemáticos.

El modelo matemático de la ecuación 1 fue empleado para calcular la concentración de masa, una vez que la disolución inorgánica fue expuesta a las condiciones especiales de almacenamiento.

$$\gamma_2 = \frac{(m_2 - m_t)}{(m_1 - m_t)} \gamma_1 \quad (1)$$

Notación:

m_1	masa de las botellas antes de ser expuestas a la condición de almacenamiento.
m_2	masa de la botella después de ser expuesta a la condición de almacenamiento.
m_t	masa de la botella vacía (tara) antes de ser expuesta a las condiciones de almacenamiento.
m_t	masa de la botella vacía (tara) después de ser expuesta a las condiciones especial de almacenamiento.
γ_1	concentración de masa inicial de la disolución inorgánica antes de ser sometida a la condición de almacenamiento.

γ_2 concentración de masa final de la disolución inorgánica después de ser sometida a la condición de almacenamiento.

Una vez calculada la concentración de masa γ_2 , como resultado de la transpiración del disolvente en las disoluciones inorgánicas, se calculó la pérdida por transpiración empleando la ecuación 2.

Notación

P_t pérdida por transpiración.

$$P_t = \left[\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_2} \right] \quad (2)$$

El valor inicial de concentración de masa de la disolución inorgánica es corregido por la pérdida por transpiración P_t empleando la ecuación 3.

Notación

$$\gamma_c = \gamma_1 + \gamma_1 P_t \quad (3)$$

γ_c concentración de masa corregida por la pérdida por transpiración.

La incertidumbre del valor certificado de γ_c , es estimada considerando la incertidumbre del proceso de certificación u_{γ_1} y la incertidumbre asociada al valor de la pérdida por transpiración u_{P_t} , que es estimada empleando la ecuación 4.

$$u_{P_t} = \frac{P_t}{2} \gamma_1 \quad (4)$$

La incertidumbre de la pérdida por transpiración es sumada de forma lineal a la incertidumbre del valor de γ_c , ya que se considera un error sistemático considerando el factor de cobertura según ecuación 5.

$$U_{\gamma_c} = (k * u_{\gamma_1}) + u_{P_t} \quad (5)$$

Notación:

γ_c concentración de masa de la disolución inorgánica corregida por pérdida por transpiración.

u_{P_t} incertidumbre de la pérdida por transpiración.

3. RESULTADOS

Se elaboraron gráficos de la pérdida de masa relativa contra tiempo de almacenamiento de las diferentes condiciones especiales de almacenamiento, para la disolución espectrométrica inorgánica de hierro, los cuales se presentan en las figuras 2 a la 4.

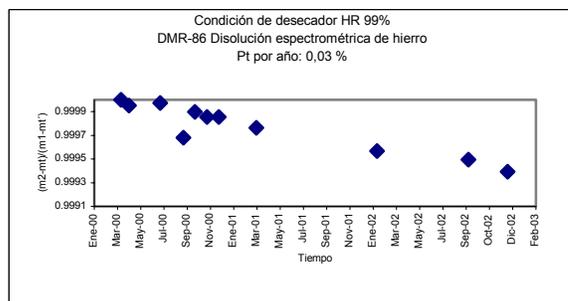


Fig. 2. Condición de desecador HR 99% para disolución inorgánica de hierro.

En la condición de desecador se observó una pérdida por transpiración del 0,03 % esto es debido a que la humedad relativa del 99 % permite que se equilibren las presiones de vapor tanto de la botella, como de su entorno, disminuyendo la pérdida por transpiración.

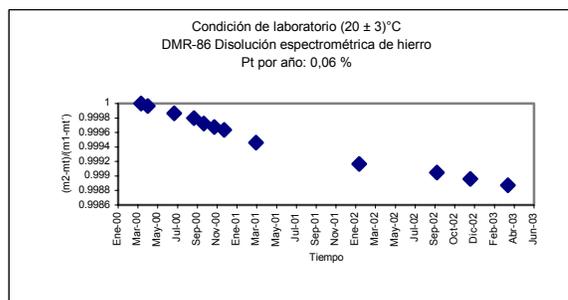


Fig. 3. Condición de laboratorio (20 ± 3) °C para disolución inorgánica de hierro.

En la condición de laboratorio se observó una pérdida por transpiración de 0,06 %, aún cuando la humedad relativa se encontraba en el intervalo de 40 a 60 %.

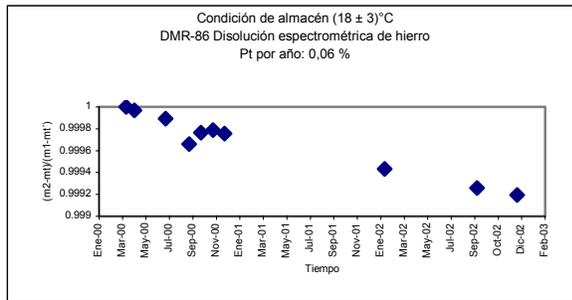


Fig. 4. Condición de almacén (18 ± 3)°C para disolución inorgánica de hierro.

En la condición de almacén, se observó una pérdida por transpiración del 0,06 %.

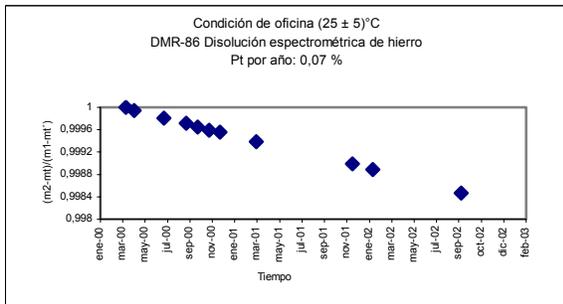


Fig. 5. Condiciones de oficina (25 ± 5)°C para disolución inorgánica de hierro.

En la condición de oficina es en donde se observa la mayor pérdida por transpiración siendo del 0,07 %. Esta pérdida es debida al intervalo en el cual fluctúa la temperatura que es de (25 ± 5) °C, ya que no existe un estricto control de la misma.

4. CONCLUSIONES

Se observó que la pérdida por transpiración más baja fue la obtenida en la condición de desecador, alrededor de (0,01–0,03)% por año. La más alta se observó en la condición de oficina (0,07- 0,1)%. Los valores certificados para el material de referencia fueron corregidos considerando la mayor pérdida por transpiración, la cual fue a la condición de oficina con un factor de corrección de 0,1 % por año.

Estudios similares realizados en la prueba de comparación clave CCQM K-8, donde emplearon disoluciones espectrométricas para la prueba de estabilidad, mostraron una pérdida de masa del 0,007% por mes, durante la exposición de disoluciones inorgánicas envasadas en botellas de polietileno de alta densidad y sometidas a

condiciones de temperatura de 25°C. Para disoluciones inorgánicas de referencia empaçadas en bolsa mylar y sometidas a condiciones de temperatura de 25°C, los estudios de estabilidad no mostraron pérdida significativa de masa.

Comparativamente la pérdida de masa obtenida en este estudio realizado en CENAM, fue de 0,0013% por mes; bajo la estimación de que los resultados obtenidos en este estudio de la pérdida de masa fue de 0,1 % anual.

Con los resultados de este estudio, se concluye que la estabilidad debida a la pérdida por evaporación del disolvente de los MR en matriz acuosa, empaçados en doble bolsa de polietileno fue de 0,1 % anual; la estabilidad es una característica de suma importancia para los valores certificados de estos MRC y la corrección de pérdida por transpiración es importante aplicarla tanto al valor certificado, así como también considerar la incertidumbre asociada a esta corrección; adicionalmente a esto, la indicación de la forma de almacenamiento de los materiales de referencia para que no sufran degradación debe quedar establecida en los certificados de los MRC para ser indicada al cliente.

Los estudios de estabilidad realizados durante la prueba de comparación K8 a las disoluciones inorgánicas empaçadas en bolsas maylar y sometidas a condiciones de 25 °C permiten mostrar que el empaque de los materiales de referencia en bolsas maylar reducen la pérdida por transpiración. En la actualidad el empleo de este tipo de bolsas para empaçar los materiales de referencia de CENAM se encuentra en proyecto.[4]

REFERENCIAS

- [1] General requirements for the competence of reference materials producers, GUIDE 34 Second edition 2000
- [2] A. Lambert H. Schimmel J Pauwels The study of stability of reference materials by isochronous measurements, Fresenius J Analytical Chemistry (1998) 360:359-361
- [3] Certification of reference materials-General and statistical principles- GUIDE 35 Second edition 1989 General requirements for the competence of reference materials producers, GUIDE 34 Second edition 2000
- [4] H. Felber M Weber C. Rivier CCQM-K8 Key comparison on monoelemental calibration solutions. Draf B 2000.