

Trazabilidad en las mediciones químicas

Alejandro Pérez Castorena

Centro Nacional de Metrología, km 4,5 carretera a Los Cués municipio El Marqués, aperezx@cenam.mx

Publicado diciembre de 2002

Actualizado septiembre de 2006

RESUMEN. El elemento principal de la metrología es el concepto de trazabilidad, el cual desde hace algún tiempo se ha venido aplicando a los resultados obtenidos en la medición de magnitudes físicas. En las mediciones químicas la aplicación del concepto de trazabilidad se ha realizado de manera muy limitada. Debido a esto último, su comprensión, su aplicación práctica e identificación a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones hacia la unidad de la magnitud de base correspondiente (*el mol*) del SI de unidades, se ha vuelto una tarea difícil de realizar. En este documento se proporciona información clave sobre la unidad de base de la magnitud cantidad de sustancia; se muestra el contexto en el que se ha desarrollado la metrología en química en el CENAM; se describe la interpretación dada hasta ahora en metrología del concepto de trazabilidad y su aplicación a materiales de referencia y finalmente se describe la forma en que el CENAM ha adoptado el concepto de trazabilidad en las mediciones químicas.

PALABRAS CLAVE. Metrología en química, cantidad de sustancia, mol, método primario de medición, material de referencia primario, cadena de trazabilidad, valores enlazados por mediciones, estándar interno, recuperación.

ABSTRACT. The principal element of the metrology is the traceability concept, which since long time has been applied in the measurement of physical quantities. In chemical measurements, the application of this concept has been used in limited way. Due to the above mentioned, its understanding and therefore its practical application and identification through an unbroken chain of comparisons to reach the base unit y (mol) of the SI, is a very hard task to do. This document provides key information about the base unit of the quantity amount of substance; the context in which the metrology in chemistry has been developed in CENAM; description of the interpretation of the traceability concept given so far in metrology and its application to reference materials; and finally the way CENAM has adopted the traceability concept in chemical measurements.

KEY WORDS. Metrology in chemistry, amount of substance, mol, primary method of measurement, primary reference material, traceability chain, values linked by measurements, internal standard, and recovery.

1. INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la globalización de las actividades humanas, la comparabilidad de los resultados de las mediciones se ha convertido en un tema de discusión importante. La comparabilidad requiere trazabilidad a referencias comunes, y en consecuencia la comparabilidad en todo el mundo requiere de la trazabilidad de los resultados de las mediciones al SI de unidades, que es el único marco de referencia generalmente aceptado [1].

Actualmente y de acuerdo a lo mencionado en el informe preparado por el CIPM “*National and international needs relating to metrology*” [2] los gobiernos se han vuelto más conscientes de las ventajas económicas y sociales de tener un sistema nacional de mediciones efectivo, en particular de la importancia de tener un sistema tal que actúe como una herramienta para apoyar la competitividad de la industria.

Para una comprensión clara del concepto de trazabilidad es indispensable hacer una descripción de este concepto, así como también de la cadena de trazabilidad en mediciones químicas tomando en consideración aquellas argumentaciones útiles realizadas por especialistas en metrología química.

2. ANTECEDENTES

Como es sabido, la metrología es el campo del conocimiento relativo a las mediciones, siendo sus principales temas de estudio las unidades de medida y sus patrones, la medición, los instrumentos de medición y aquellas cualidades referidas a la ejecución de las mediciones [3]. De acuerdo con esto se puede decir que la metrología en química es el campo del conocimiento relativo a las mediciones químicas.

La mayoría de los patrones de medición son la realización de las unidades del *Système International d'Unités (SI)* y están resguardados como los patrones nacionales de medición en cada país, en el Instituto Nacional de Metrología respectivo. El enlace entre la realización del patrón y el SI se establece generalmente a través de métodos primarios de medición, es decir, métodos únicos que no necesitan ninguna referencia a otro patrón de la misma magnitud. A nivel internacional la uniformidad de las mediciones se establece a través de comparaciones entre institutos de metrología nacionales [1].

En octubre de 1971, durante la *14^a Conférence Générale des Poids et Mesures* se incluyó al *mol* como unidad base correspondiente a la magnitud *cantidad de sustancia*, siendo ésta la última unidad base establecida del SI [4]. Desde entonces, el SI se ha basado en siete unidades de base: metro (m), kilogramo (kg), segundo (s), ampere (A), Kelvin (K), mol (mol) y candela (cd) [5].

El *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM)*, fue establecido en el año de 1993 por el *Comité International des Poids et Mesures (CIPM)*, este comité tiene la responsabilidad de coordinar las actividades realizadas en el nuevo campo de trabajo conocido como Metrología en Química, asimismo proporciona recomendaciones relacionadas a la unidad de la magnitud del sistema internacional correspondiente, *el mol* [6].

En la primera reunión del CCQM en el año de 1995 [6], fueron propuestas las definiciones de *método primario de medición y material de referencia primario (este último se define como aquel que tiene la más alta calidad metrológica y cuyo valor se determina por medio de un método primario)*. Estas definiciones proporcionan lineamientos claros para establecer esquemas de trazabilidad en mediciones químicas de una manera similar al de las demás magnitudes del sistema internacional de unidades.

El trabajo desarrollado en el CENAM sobre metrología en química está estrechamente relacionado a la creación del CCQM y a las definiciones propuestas en la primera reunión de este comité. Es decir, de acuerdo al párrafo anterior y al contexto internacional descrito, la metrología química en el CENAM se ha desarrollado en dos etapas: primera etapa (1992-1995) [7], que consistió en el desarrollo de infraestructura, adquisición de equipo analítico, formación de recursos humanos e inicio del establecimiento de la trazabilidad al SI en mediciones químicas a través de MRC (material de referencia certificado); segunda etapa (1996-2000) [8], comprendió el desarrollo y certificación de MR (material de referencia) e inicio del establecimiento de métodos primarios como base para el origen de la trazabilidad en mediciones químicas, considerando los lineamientos establecidos por el CCQM.

3. EL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES Y EL MOL

Los pesos atómicos de los elementos estaban referidos originalmente al peso atómico del oxígeno, el cual fue considerado por acuerdo como 16. Pero este acuerdo fue únicamente en el valor, ya que los físicos separaron los isótopos del oxígeno a través del espectrómetro de masas y le atribuyeron el valor de 16 a solo uno de ellos, por otra parte los químicos le atribuyeron el mismo valor a la mezcla de los isótopos del oxígeno que están presentes en la naturaleza, es decir, a la mezcla de oxígeno 16, 17 y 18. Afortunadamente, la International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) y la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) llegaron a un acuerdo respecto de esta dualidad en los años

1959-1960. Los físicos y los químicos acordaron asignar el valor exacto de 12, al “peso atómico”, o más correctamente a la masa atómica relativa del isótopo de carbono con número de masa 12 (carbono 12, ^{12}C). Por lo que esta escala unificada proporciona los valores de masa atómica relativa.

Considerando la propuesta de la IUPAP, la IUPAC y la ISO, el CIPM emitió la definición del mol [9] en el año 1967, confirmándola en 1969 y adoptándose finalmente durante la 14th CGPM, la definición es la siguiente:

1. El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono 12; su símbolo es el mol.
2. Cuando se usa el mol, las entidades elementales deben especificarse y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas, o grupos específicos de estas entidades.

En esta definición se debe entender que los átomos de carbono 12 no se encuentran enlazados, están en reposo y en su estado basal.

Con el fin de hacer clara la definición del *mol*, a continuación se dan algunos comentarios adicionales:

- La razón por la cual se decidió elegir un “lote” de entidades, aproximadamente $6,022136 \times 10^{23}$ (número de Avogadro), fue debido a que una unidad de cantidad de sustancia es tangible a escala humana, es decir, puede ser vista y pesada. La conveniencia de usar masa para especificar cantidad de sustancia no implica que masa sea un sinónimo para cantidad de sustancia.
- En física e ingeniería, las propiedades e interacciones de un objeto con otros objetos se describen de manera conveniente en términos de su masa. En química las interacciones entre sustancias son siempre en términos de números de entidades (electrones, átomos, moléculas, etc.) y por lo tanto son descritas más convenientemente en términos de cantidad de sustancia.
- El término masa está reservado explícitamente para la magnitud impuesta a la masa inercial o gravitacional y no debe ser usada para designar cantidad de sustancia.
- Cantidad de sustancia es una magnitud extensiva y su unidad, el mol, no puede ser realizado directamente, en virtud de que está definido como un cierto número de entidades extremadamente grande, esto trae como consecuencia que no sea posible ni necesario realizar directamente la definición del mol en el laboratorio.

4. ¿QUÉ ES TRAZABILIDAD?

De acuerdo con el Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología [10], trazabilidad está definida como:

“propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas”

De esta definición, es importante identificar a lo que se debe hacer referencia en mediciones químicas cada vez que se lee o que se intenta establecer trazabilidad [11]. Por tal motivo, en la tabla 1 (Apéndice 1) se muestra la forma de interpretar dicha definición.

5. CADENA DE TRAZABILIDAD FORMADA POR VALORES Y ENLAZADOS POR MEDICIONES QUÍMICAS

La esquematización y aplicación de uno de los conceptos más analizados en metrología química, desde la creación del CCQM, por diversos especialistas de diferentes INM (instituto nacional de metrología) se plasma de una manera amplia y clara en el modelo propuesto en la referencia [12], el cual se concibe como una estructura de trazabilidad cuyo propósito es demostrar y hacer comparables las mediciones químicas a través de las fronteras y los continentes.

La cadena de trazabilidad, se considera que esta constituida por valores (correspondientes al contenido de cantidad de sustancia CCS, rectángulos) enlazados por mediciones (relaciones R, óvalos) [13], como se muestra en la cadena B de la figura 1 (Apéndice 1).

Esta cadena establece la secuencia valor-medición-valor-medición-valor, etc., la cual proporciona la cadena de trazabilidad del valor del resultado de una medición hacia un valor conocido, el cual corresponde al de la unidad que se eligió para expresar el resultado de la medición.

La cadena B de la figura 1 (Apéndice 1), se puede relacionar idealmente con la cadena E de la figura 2 (Apéndice 1), de la siguiente manera:

- Un método primario de medición (realizado por un laboratorio de metrología química, LMQ) establece un enlace directo del resultado de medición con la unidad del SI de la magnitud correspondiente, *el mol*.
- Un método de referencia (realizado por un laboratorio químico de referencia, LQR) establece un enlace de un resultado de medición con el resultado de un método primario de medición o comparación de valores sobre el mismo material.
- Un método de campo o sectorial (medición de campo, MC, o laboratorio químico sectorial, LQS) establece un enlace del resultado de medición con el resultado de un método de referencia (LQR) o con el de un método primario (LMQ), por la medición o comparación sobre el mismo material.

1. MATERIALES DE REFERENCIA EN LA CADENA DE TRAZABILIDAD

De acuerdo con la definición de trazabilidad, ésta es una propiedad de un *valor* que resulta de una medición. Y una medición es el conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el *valor* de una magnitud [10].

Generalmente se tiene el *valor* desconocido de una magnitud, el cual se conocerá comparándolo con otro *valor* conocido de la misma magnitud, es decir, se mide la relación (razón o cociente) de un valor desconocido a un valor conocido [13, 14].

Esto traslada el problema de “*establecer la trazabilidad de un valor*” a “*establecer la trazabilidad a otro valor conocido*”, el cual a su vez se vuelve a comparar con otro *valor* conocido, y así sucesivamente. Este proceso es aceptable siempre y cuando termine en algún lugar. Este proceso termina cuando se llega al *valor* el cual se conoce porque se ha definido (y consecuentemente tiene una incertidumbre de cero). Este *valor* es el de la unidad en la cual se quiere expresar el resultado de la medición.

Del párrafo anterior la *cadena de trazabilidad* también se puede definir de la siguiente manera:

“Una cadena de trazabilidad es una cadena de valores enlazados por mediciones, la cual consiste de comparaciones de un valor con otro valor, terminando en la comparación con el valor de la unidad que se ha elegido para expresar el resultado de una medición”

Los elementos clave de la cadena de trazabilidad son los valores y eslabones (o enlaces), estos valores son obtenidos como resultado de una medición. La figura 1 (Apéndice 1), muestra estos elementos.

Los símbolos son: b , contenido de cantidad de sustancia (mol) por unidad de masa (kg) de elemento (o compuesto) E en el material X .

Cada vez que se lleva a cabo una medición del contenido de cantidad de sustancia y se emplea un material de referencia, dos cadenas de trazabilidad están involucradas, una para el resultado de medición obtenido sobre la muestra desconocida, cadena C figura 1 (Apéndice 1), y otra para el valor portado por el material de referencia, cadena D o F de la figura 1 (Apéndice 1), estos materiales de referencia deben ser por su naturaleza muy similares a la muestra.

6.1 Cadena de trazabilidad de valores de materiales de referencia sintéticos certificados

Las cadenas de trazabilidad de los valores de materiales de referencia sintéticos se ilustran para dos casos, éstos se describen a continuación:

6.1.1 Estándar interno

El analista busca un material de referencia (portando un valor), el cual puede adicionar a su muestra cuyo contenido de cantidad de sustancia (CCS) se desconoce, con el fin de realizar una comparación (medición) del valor desconocido contra el valor portado por el material de referencia adicionado como “estándar interno”. A este material de referencia se le puede llamar patrón de cantidad de sustancia debido a que tiene la función esencial de servir como comparación para determinar el valor del CCS en la cadena de trazabilidad.

El papel del productor de materiales de referencia, INM, es reducir la carga de trabajo del analista, suministrando la cadena de trazabilidad del valor conocido del material de referencia (cadena D o F en la figura 1 del Apéndice 1), contra el cual el analista debe medir para determinar el valor desconocido de la muestra. Es decir, se libera al analista de establecer la cadena de trazabilidad por sí mismo (cadena C de la figura 1 en el recuadro de línea punteada). Este puede literalmente saltar de la cadena C de la figura 1 (Apéndice 1), a la cadena del productor de materiales de referencia, cadena F de la figura 1 (Apéndice 1), es decir, compra el valor (MRC) y lo incorpora a la cadena de trazabilidad C .

6.1.2 Recuperación

El analista busca un MR que le permita establecer el valor del contenido de cantidad de sustancia en la muestra desconocida (contenida en una matriz específica), con la mayor exactitud y menor incertidumbre posible.

Es decir, si la muestra antes de la medición se somete a procesos de separación como digestión y extracción, el analista tendrá la sospecha de que el valor del contenido de cantidad de sustancia en la muestra original pudiera sufrir algún cambio de una forma tal que la cadena de trazabilidad no sea

confiable y se rompa. De manera que existe una duda, entre el valor que el analista calcula al final de la medición y el valor que realmente midió.

Para este caso, se requiere un factor de “corrección” $K(aE, X)$ según la ecuación siguiente:

$$b(aE, X)_{muestra} = K(aE, X) \cdot b(aE, X)_{obs.muestra} \quad (1)$$

Para obtener un valor estimado de este factor de corrección, el analista emplea un material de referencia de matriz Z , similar pero no idéntica, a la del material X el cual debe medir. El analista realizará las mismas operaciones sobre una muestra del material de referencia de matriz Z , que en la muestra de matriz X . Se conoce el valor del contenido de cantidad de sustancia $b(aE, Z)_{MR\ certif}$ proporcionado por el proveedor de material de referencia. El valor $b(aE, Z)_{obs\ MR\ certif}$ se determina por el analista, por consiguiente, se puede calcular un valor del factor de corrección $K(aE, Z)$ para las pérdidas durante las operaciones químicas como digestión y extracción, ver figura 1 cadena C y D (Apéndice 1).

Este proceso se puede describir de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$K(aE, Z) = b(aE, Z)_{MRcert} / b(aE, Z)_{MRobs} \quad (2)$$

El analista, ahora puede sustituir el factor de corrección desconocido $K(aE, X)$ de la ecuación 1 por el factor de la ecuación 2.

Esto permite corregir el valor observado en la muestra desconocida: el analista únicamente sustituye $K(aE, X)$ por $K(aE, Z)$. Sin embargo, la incertidumbre asociada a esta sustitución debe ser evaluada en virtud de que la matriz de ambas muestras es diferente y las mediciones se realizaron en condiciones no idénticas. En este caso la función del material de referencia no se ubica dentro de la cadena de trazabilidad, sino fuera de ésta, permitiendo al analista hacer un aseguramiento independiente de la magnitud del valor de corrección K , y dando la posibilidad de reducir la incertidumbre de medición, al emplear ésta.

Sin embargo, el realizar o no la corrección es un asunto que se encuentra en debate debido a las implicaciones técnicas del resultado corregido de las mediciones. Por tal motivo, puede ser empleado de acuerdo a la experiencia y juicio del usuario, proporcionando un soporte o indicación de la magnitud de las pérdidas sufridas por la muestra [15].

7. TRAZABILIDAD A UNA ESCALA COMÚN

En química existe un gran número de mediciones cuyos resultados no pueden ser trazables a valores del SI de unidades [13], por lo cual se hace uso del concepto más empírico de las escalas de medición. Es decir, se deben usar escalas basadas sobre valores de materiales de referencia acordados *a priori*. Esto permite a un analista establecer una curva de calibración a través de las señales o respuestas observadas de un instrumento analítico usado en su proceso de medición, las cuales son convertidas a valores de concentración.

De manera que cualquier resultado de una medición la cual se demuestra ser “trazable” a una escala común, es “comparable” a cualquier otro resultado de medición el cual es “trazable” a la misma escala, es decir, a aquella que se establece por los valores de los mismos materiales de referencia. Tal es el caso de mediciones de campo realizadas por grupos de laboratorios, cadena B de la figura 2 (Apéndice 1).

8. TRAZABILIDAD Y EL CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

El modelo descrito en la sección 5, se puede trasladar de su forma circular original propuesta en la referencia [12] a una forma vertical con la finalidad de visualizar la cadena de manera parecida a los esquemas de trazabilidad de otras magnitudes del SI de unidades, figura 1 cadena B (Apéndice 1).

En la figura 2 (Apéndice 1), se muestran los diferentes casos del modelo propuesto de trazabilidad. Las cadenas A, B, C, D, E, F y G de esta figura, permiten trabajar en las diferentes situaciones en que se pueden encontrar los resultados de las mediciones de los diferentes sectores (alimentos, clínicos, ambiente, etc.), laboratorios de referencia de cada sector, laboratorios químicos de metrología (INM) y usuarios.

Además, muestra que la trazabilidad implica una relación con autoridades o laboratorios medición de jerarquía metrológica mayor.

Por lo tanto, para lograr la trazabilidad al SI de unidades en la amplia gama de mediciones químicas, se requiere necesariamente la aplicación de algún método primario de medición química como medio de lograr el vínculo directo con las unidades del SI. Luego, el establecimiento de la trazabilidad de los resultados de las disseminaciones, es decir, la disseminación de la exactitud de patrones hacia todas las mediciones químicas se puede lograr mediante la aplicación de alguno de los siguientes cuatro mecanismos [16]:

1. Uso de materiales de referencia trazables al SI. Los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta ahora, estos materiales son el medio de lograr mediciones confiables a costos razonables disponibles para una gran población de usuarios.
2. Sistemas de Medición de Referencia. Esta ruta de trazabilidad se basa en el uso de sistemas de medición de referencia cuando no se requieren o no existen materiales de referencia, un ejemplo de esta ruta es un espectrómetro de UV patrón que sirve como referencia para la medición de ozono en el aire a nivel superficial.
3. Métodos de Referencia. Estos métodos son aplicados por laboratorios competentes y los valores que resultan de su aplicación tienen trazabilidad demostrada a unidades del SI.
4. Métodos primarios con trazabilidad directa al mol. Esta ruta se aplica en los casos en los cuales un laboratorio químico es capaz de establecer un vínculo directo entre un problema de medición química o biológica y el SI de unidades por medio de un método primario.

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) ha adoptado el esquema anterior como medio práctico para alcanzar la trazabilidad en química en todas las aplicaciones que se llevan a cabo en México.

Estos cuatro mecanismos se resumen en la figura 3 (Apéndice 1) y muestran claramente la forma de establecer trazabilidad en concordancia a los esquemas de las figuras 1 y 2 (Apéndice 1).

De entre ellas, la ruta de trazabilidad más entendida es la de los materiales de referencia. Los materiales de referencia trazables al SI abren la posibilidad de establecer una cadena de trazabilidad completa desde el laboratorio de campo hasta las unidades del SI. Ejemplos de estos materiales de referencia son, ciertas mezclas de gases, sustancias de alta pureza, mezclas isotópicas y otros.

El CENAM como parte importante de sus responsabilidades establecidas en la Ley Federal de Metrología y Normalización, ha desarrollado diferentes tipos de materiales de referencia certificados en las categorías

de sustancias químicas de alta pureza, soluciones orgánicas, agua, pH, conductividad electrolítica, alimentos, combustibles y minerales, entre otros.

Asimismo, con el fin de lograr comparabilidad internacional en mediciones químicas el CENAM ha firmado acuerdos de reconocimiento mutuo del CIPM y participa en comparaciones a diferentes niveles (North American Cooperation in Metrology, NORAMET; Sistema Interamericano de Metrología, SIM y CCQM) con el fin de soportar técnicamente estos acuerdos.

9. CASOS EN LOS QUE LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES QUÍMICAS QUE SE REALIZAN EN MÉXICO DEBEN BUSCAR EL APOYO DE LOS PATRONES NACIONALES DE CANTIDAD DE SUSTANCIA CON EL FIN DE ESTABLECER TRAZABILIDAD.

- Caso a.1 Mediciones de cantidad de sustancia que empleen MRC, cuyos resultados se expresen en las unidades correspondientes del SI, ver tabla 1. Este caso corresponde al mecanismo 1 de la sección 8

TABLA 1

MAGNITUD	Unidad del SI
Fracción de cantidad de sustancia	mol/mol
Fracción de masa	kg/kg
Fracción de volumen	m ³ /m ³
Concentración de cantidad de sustancia	mol/m ³
Concentración de masa	kg/m ³
Concentración de volumen	m ³ /m ³
Molalidad	mol/kg
Contenido de cantidad de sustancia	mol/kg
Contenido de volumen	m ³ /kg
Cociente de cantidad de sustancia	mol/mol
Cociente de masa	kg/kg
Cociente de volumen	m ³ /m ³

- Caso a.2 Medición de aquellas propiedades del material o sustancia cuyo resultado no exprese composición química, sino una magnitud relacionada a la propiedad en cuestión y en unidades del SI. Por ejemplo, sólidos suspendidos, conductividad electrolítica, pH, humedad, cenizas, entre otras. Este caso corresponde al mecanismo 1 de la sección 8.
- Caso a.3 Mediciones que involucran el establecimiento de trazabilidad por cualquiera de los mecanismos 2 y 3 de la sección 8.
- Caso a.4 Mediciones por medio de métodos propuestos por el Comité Consultatif pour la Quantité de Matière. Este caso corresponde al mecanismo 4 de la sección 8.
- Caso b.1 Medición de propiedades del material o sustancia cuyos resultados no se expresen en unidades del SI o que no pueda ser establecida su trazabilidad por ninguno de los mecanismos dados en la sección 8. Este caso no corresponde a alguno de los mecanismos descritos en la sección 8. Incluye aquellas mediciones que por su uso o naturaleza requieran de referencias acordadas y todas aquellas que no se encuentren dentro de los términos expresados en los casos a.1, a.2, a.3 y a.4.

10. ORIGEN DE LA TRAZABILIDAD EN EL CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA Y SU MECANISMO PARA DISEMINARLA HACIA LOS LABORATORIOS USUARIOS.

10.1 SISTEMA DE TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA A CORRIENTE CONSTANTE

La titulación coulombimétrica a corriente constante es uno de los métodos primarios reconocidos por el CCQM para la medición de cantidad de sustancia y reúne las siguientes características [17]:

- Su operación esta completamente descrita por una ecuación de medición que puede ser escrita explícitamente relacionando el mol con magnitudes que es posible medir y expresar en unidades del SI.
- Todas las constantes involucradas (por ejemplo la constante de Faraday), son independientes de la magnitud cantidad de sustancia. Ésta se ha determinado con alta exactitud y en términos de unidades del SI y su incertidumbre puede ser escrita por lo tanto en unidades del SI.
- El resto de las magnitudes involucradas, tales como tiempo (t) y corriente eléctrica (I) se pueden medir independientemente del *mol*.

La ley física que rige la técnica de coulombimetría que se aplica en este método primario, es la ley de la electrólisis de Faraday [18], la cual establece que la cantidad de sustancia transformada en una reacción electroquímica, es directamente proporcional a la cantidad de corriente aplicada para que se lleve a cabo dicha reacción y se expresa por la ecuación (3):

$$n_{\text{Analito}} = It / zF \quad (3)$$

Donde n_{Analito} representa la cantidad de sustancia en moles del analito, I la corriente de titulación en amperes (A), t el tiempo en segundos (s), z los electrones involucrados en la reacción (adimensional) y F la constante de Faraday en coulombs por mol (C/mol).

Este método primario implantado en el CENAM [19] como origen de la trazabilidad, es un ejemplo ilustrativo de la cadena de trazabilidad que establece un enlace directo a la unidad de base de la magnitud cantidad de sustancia (mecanismo 4 de la sección 8) y a su vez permite la diseminación de la exactitud a través de MRC (mecanismo 1 de la sección 8). Esta cadena de trazabilidad esta formada por valores, los cuales están enlazados por mediciones. La figura 4 (Apéndice 2) muestra la cadena de trazabilidad correspondiente.

10.2 MATERIALES DE MATRIZ SIMPLE

La caracterización de un material de referencia se puede realizar de dos maneras: (1) empleando métodos primarios; (2) empleando por lo menos dos métodos de principios de medición independientes, los cuales son empleados por los INM en la certificación, ya que la calidad del resultado de una medición que esta basado en el uso de un MRC, dependerá en parte del esfuerzo y cuidado empleado por el grupo de especialistas del INM que certifica el valor de la propiedad del MR candidato.

Los resultados obtenidos por los métodos analíticos empleados en la certificación, así como, los resultados obtenidos por los laboratorios usuarios finales empleando estos MRC, forman parte de la cadena de trazabilidad correspondiente al mecanismo uno mencionado en la sección 8, para establecer trazabilidad al SI.

Por ejemplo, para el caso de los materiales de referencia certificados en el CENAM, DMR-XX (mezcla de alcoholes diferentes) y DMR-XXa (2-pentanol, estándar interno) empleados en las mediciones de control de la calidad de producto terminado de bebidas alcohólicas, es posible establecer un esquema de trazabilidad acorde con los esquemas propuestos en la sección 6 y al mecanismo 1 descrito en la sección 8 de este documento, ver figura 6 (Apéndice 2).

10.3 SISTEMA PRIMARIO DE pH

El pH es el parámetro químico que más se mide, debido a su importancia en la determinación de la acidez de los sistemas químicos, por la relevancia de la especie H^+ para el control del equilibrio químico y por ende en la especiación.

Por otra parte, la trazabilidad del resultado de la medición de pH no es posible establecerla de manera directa. Por tal motivo se ha definido una escala multipunto, la cual ha sido adoptada por CCQM/IUPAC y el CENAM [20], cuyos valores están representados por disoluciones de sustancias definidas y por la aplicación de procedimientos electroquímicos específicos.

El objeto de la aproximación de la escala multipunto [21] es mantener la trazabilidad de la realización práctica de la escala de pH hacia bases termodinámicas de la escala de pH. Esta escala preserva la cadena de trazabilidad entre el conjunto de MRC de pH usados en la práctica para la calibración y las bases termodinámicas de la manera más amplia posible.

La figura 6 (Apéndice 2), muestra el esquema de trazabilidad para los valores de pH que pudieran obtener los laboratorios de campo hacia la definición de pH a través del sistema primario correspondiente a esta magnitud, este esquema de trazabilidad corresponde al mecanismo 3 de la sección 8.

REFERENCIAS

- [1] Richter W. Primary methods of measurement in chemical analysis. *Accred. Qual. Assur* 1997; **2**:354-359
- [2] BIPM Besoins nationaux dans le domaine de la metrologie, *Comité international des poids et mesures*. 1ra. Sèvres Cedex, France; 1998
- [3] OIML, Vocabulario de metrología legal términos fundamentales, traducción española del texto oficial francés; 1978
- [4] SI base units definition development realisation. Germany: Physikalisch Technische Bundesanstalt; 1994. p. 37-40
- [5] Nava H, Pezet F, Mendoza J, Hernández I. El sistema internacional de unidades. 3ra. Querétaro; 1998. p. 19-27
- [6] BIPM Comité consultatif pour la quantité de matière. 1ra. Sèvres Cedex, France; 1995.p. 26-32
- [7] Libro Blanco, Informe de Transición Gubernamental, 1994-200, Laboratorios de Metrología en Química Edificio Q "ESTABLECIMIENTO DE LA TRAZABILIDAD EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS EN EL PAÍS", CENAM, Octubre de 2000
- [8] Informe Área de Metrología de Materiales 1996-2000

- [9] BIPM Le Système international d'unités, 7e edition, Sèvres Cedex, France;1998.p.97
- [10] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC. IUPAC, OIML, ISO (1993) International vocabulary of basic and general terms in metrology, ISO, Geneva
- [11] King B. The practical realization of the traceability of chemical measurements. National Analytical Measurement Laboratory Australia Draft 1999
- [12] De Bièvre P. Taylor PDP. Traceability to the SI of amount-of- substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view. *Metrologia* 1997; 34: 67-75
- [13] De Bièvre P. Traceability of (values carried by) reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 2000; 5:224-230
- [14] De Bièvre P. The key elements of traceability in chemical measurement: agreed or still under debate?. *Accred. Qual. Assur.* 2000; 5:423-428
- [15] IUPAC/ISO/AOAC international/EURACHEM, Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement (technical report), USA, 4-5 September 1996
- [16] Richter W. Dube G. Measurement standards and general problem of reference points in chemical analysis. *Metrologia*, 1997; 34: 13-18
- [17] Milton M.J.T.Quinn T.J. Primary methods for the measurement of a mount of substance (in press)
- [18] Pan, X.,Shen,Y., Tang. "CCQM Working Document on Coulometry". NRCCRM.Feb.China (1998) pp.1-12
- [19] Reyes A. Moreno G. Arvizu R. Pedrero M. Optimización del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica a Corriente Constante del CENAM. Simposium de Metrología, Querétaro 2001
- [20] Torres M. Reyes A. Monroy M. Sistema de Referencia de Medición de pH, Simposium de Metrología, Querétaro 2001
- [21] Spitzer P. Traceability of pH measurement Lectures delivered at the 126th PTB-Seminar. Braunschweig;1997.p. 7, 21, 28

APÉNDICE 1

Tabla 1

Se menciona en la definición	Interpretación
“...valor de un patrón...”	<p>Valor o valores para la pureza del componente mayoritario; del componente minoritario o valor del componente a nivel de trazas; de propiedades fisico-químicas; de un material de referencia certificado (MRC).</p> <p>Valor del resultado obtenido bajo condiciones cuidadosamente controladas usando métodos primarios o métodos de referencia.</p>
“...relacionado a referencias establecidas...”	<p>Por definición y convención están incluidas las del SI de unidades; valores de referencia como valores de masas atómicas; valores de materiales de referencia certificados (MRC); métodos primarios y de referencia. (No es posible relacionar todos los tipos de analito al SI de unidades, por ejemplo: proteína, grasa, fibra, pH).</p>
“...relacionado a...”	<p>Esto implica que la conexión se conoce y es válida en cada paso.</p>
“...por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones...”	<p>La comparación tiene lugar cada vez que se realiza una medición (por ejemplo, construyendo una curva de calibración empleando disoluciones de referencia), periódicamente (cada vez que se realiza una calibración, por ejemplo la calibración de una balanza), o frecuentemente (validación de un método empleando MRC).</p> <p>El número de pasos en la cadena debe ser el menor posible, cada paso que se adicione incrementa la incertidumbre final.</p> <p>Las comparaciones interlaboratorio proporcionan evidencia de comparabilidad y confianza en el reclamo o afirmación de trazabilidad.</p>
“...incertidumbres determinadas...”	<p>Esta es una expresión de duda que trata de la fiabilidad del valor.</p> <p>La incertidumbre asociada con un valor trazable debe estar relacionado a un mensurando específico (analito) y a referencias establecidas.</p>

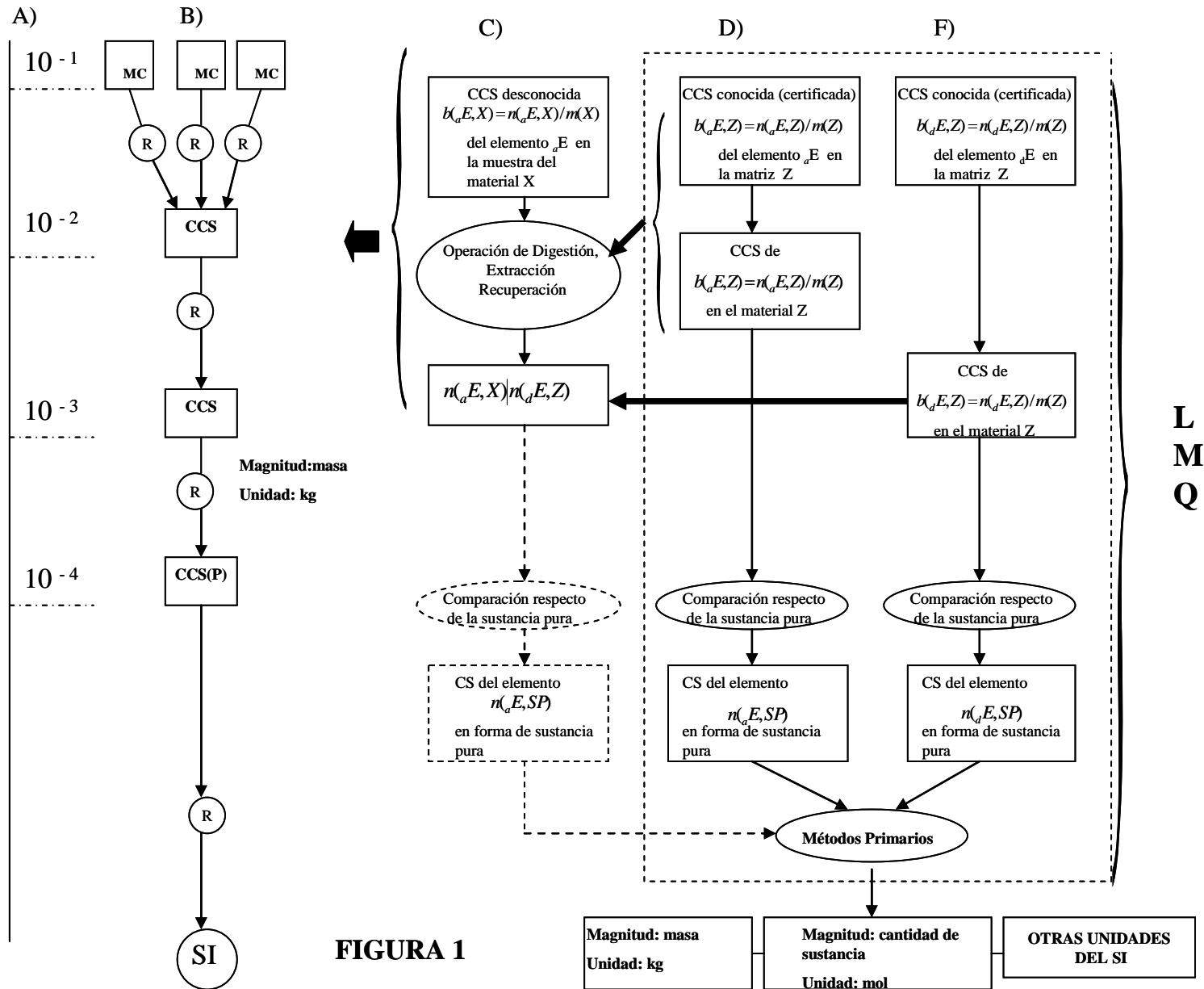


FIGURA 1

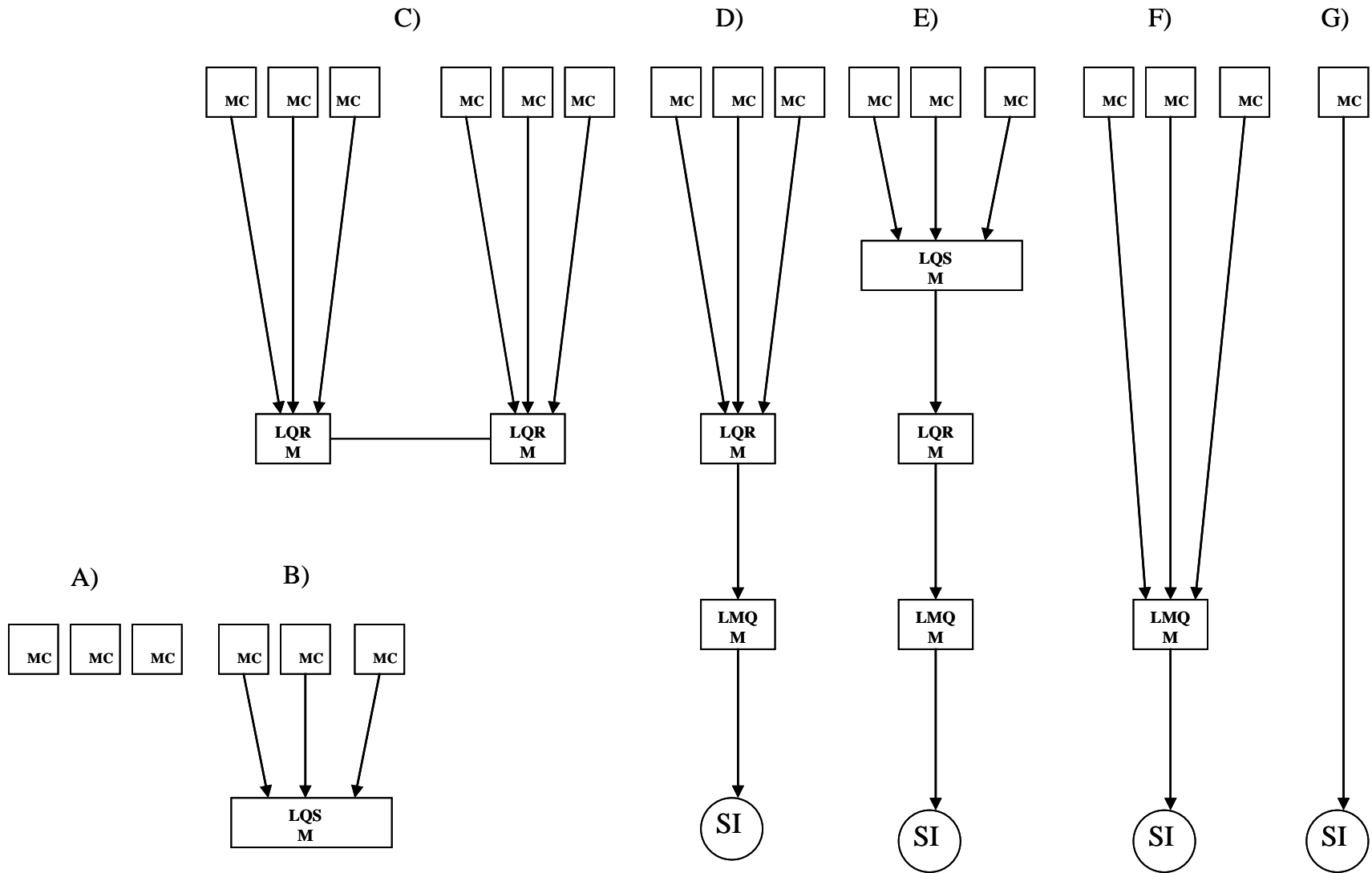


FIGURA 2

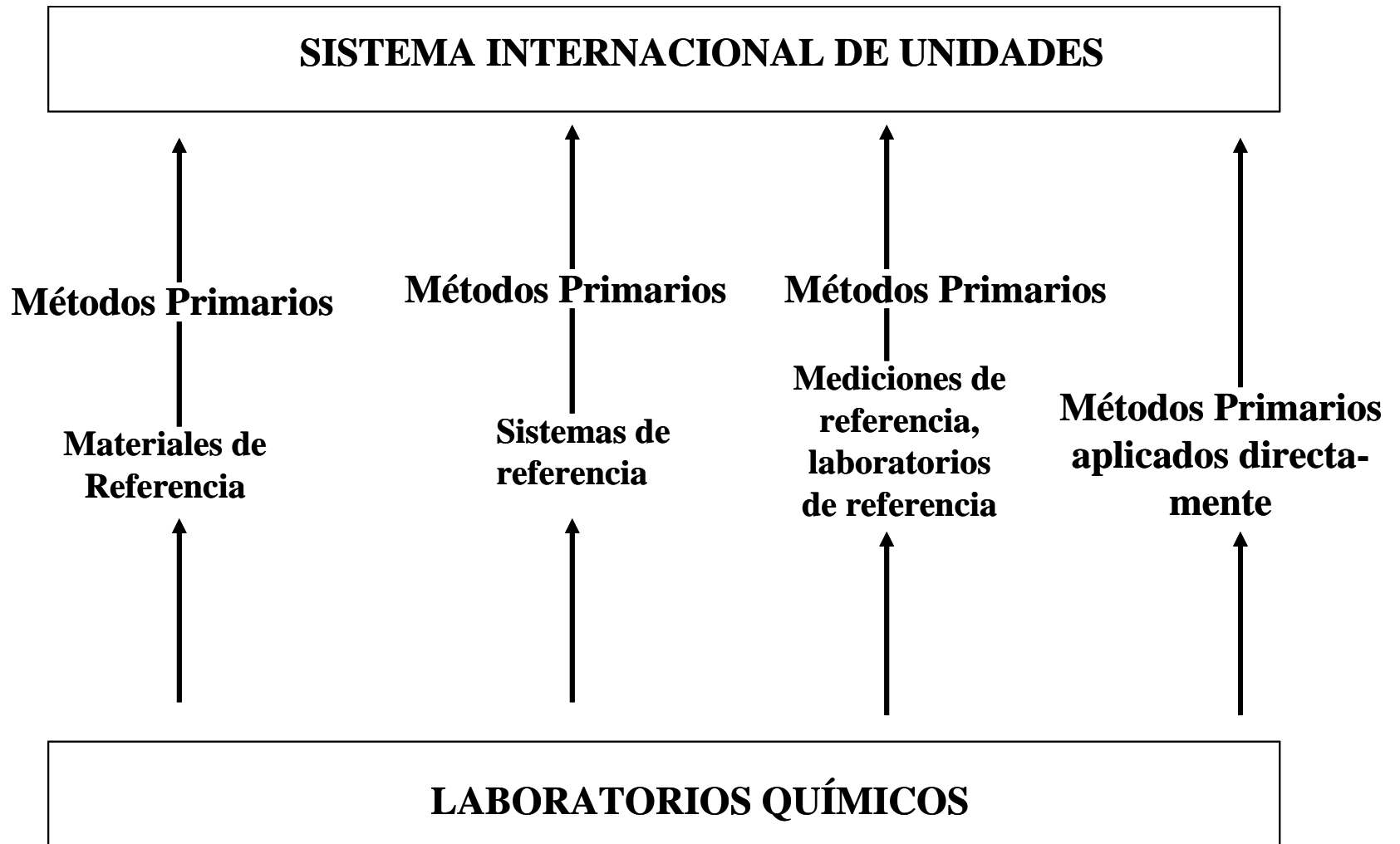


FIGURA 3

APÉNDICE 2

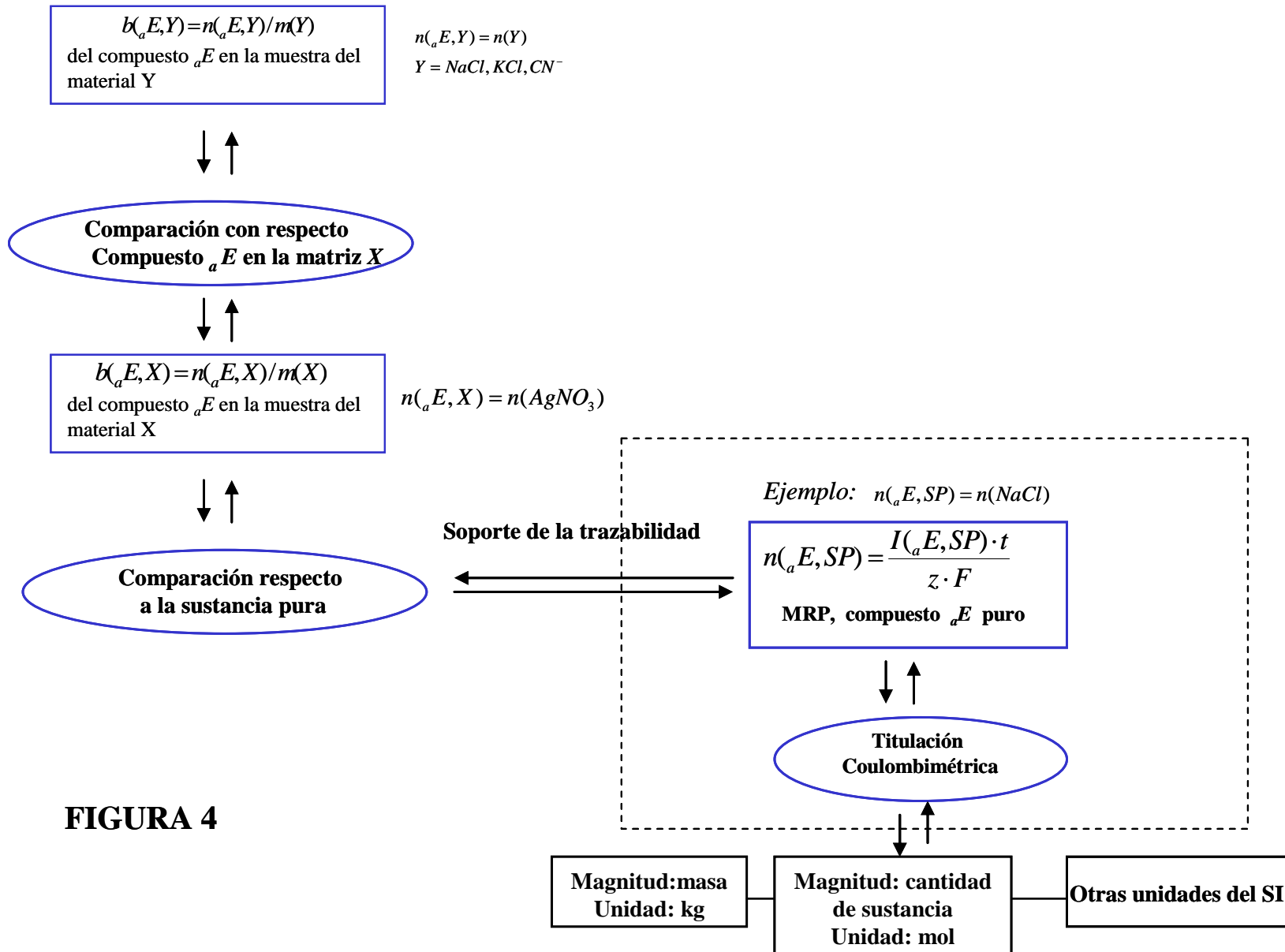


FIGURA 4

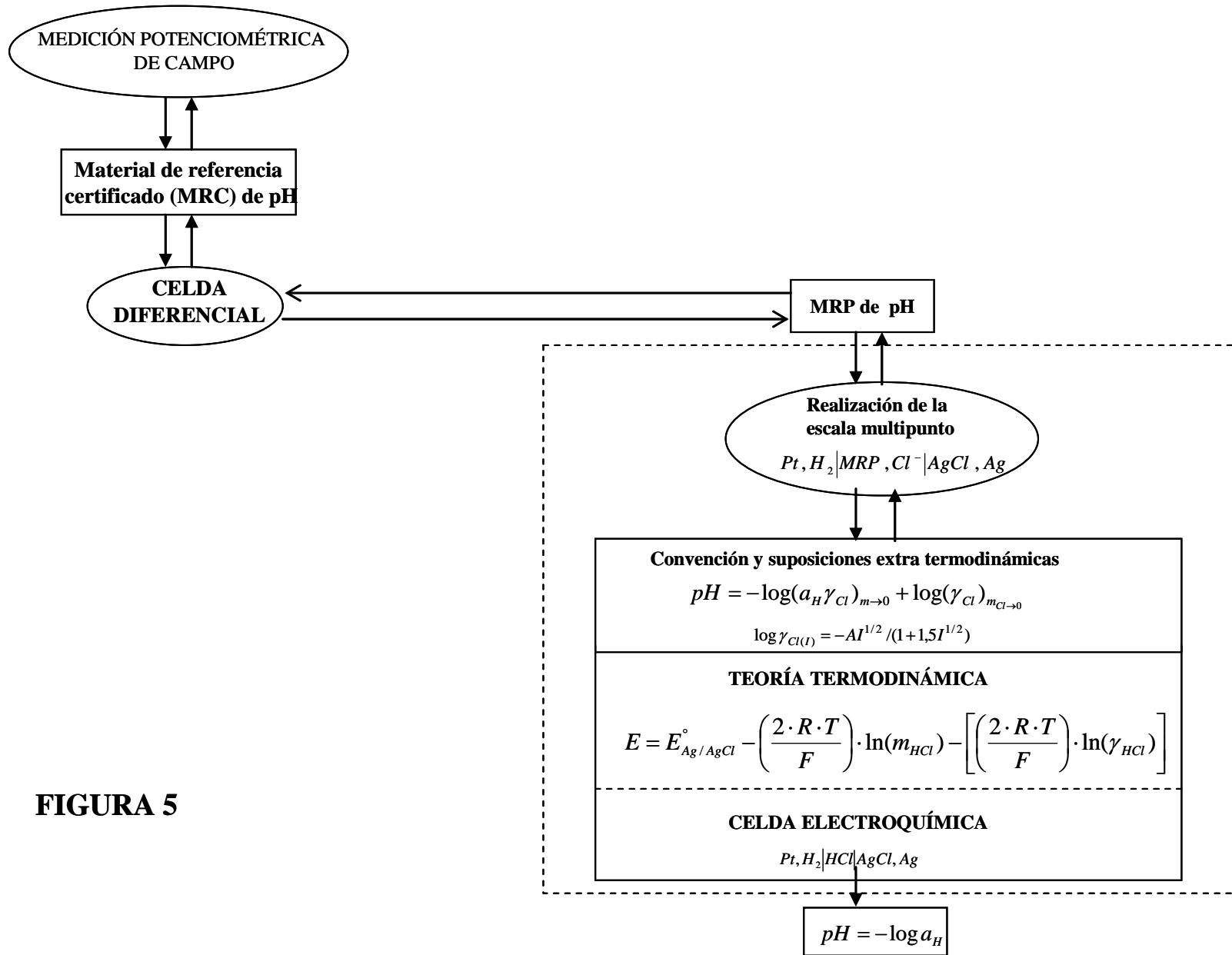


FIGURA 5

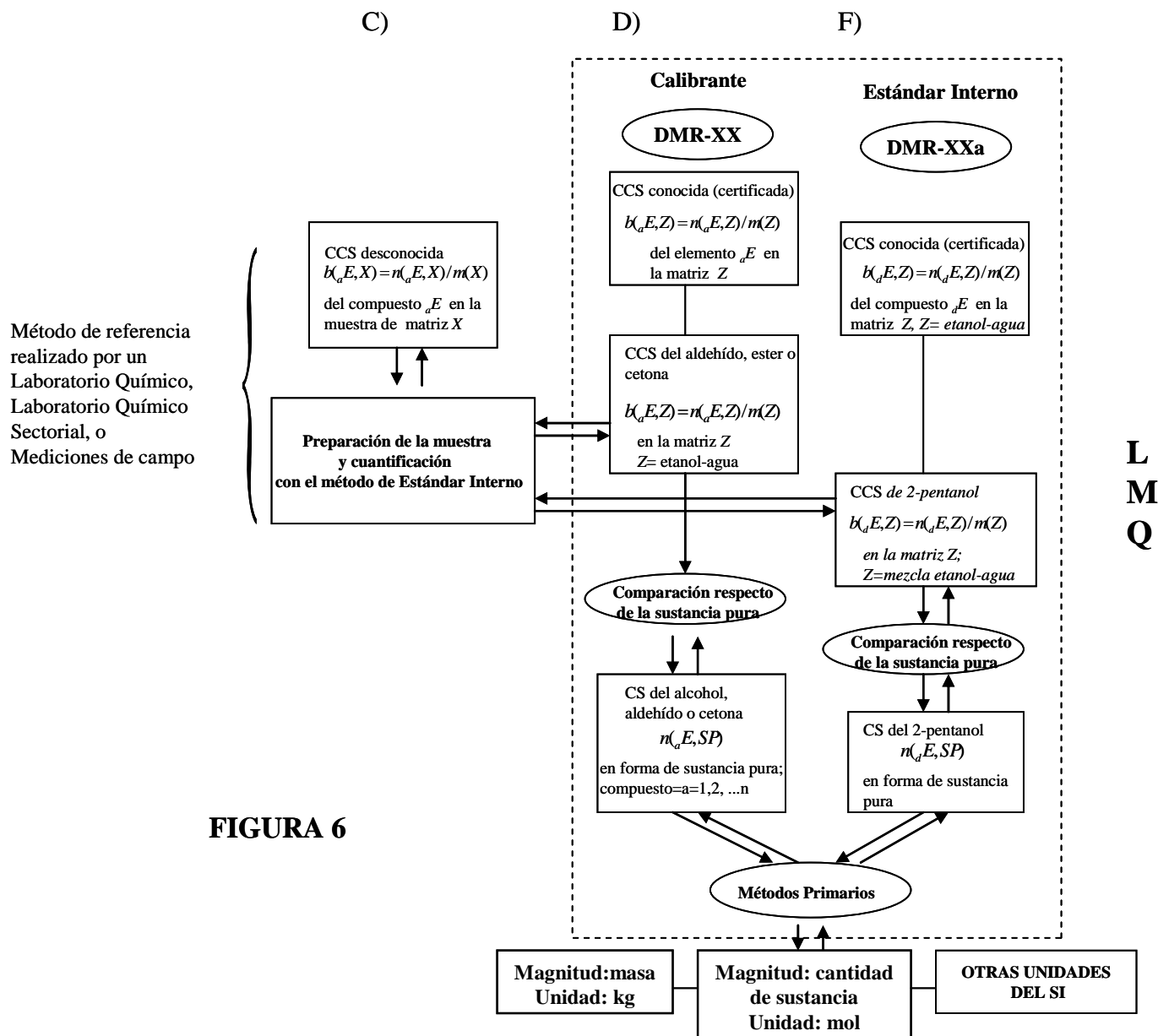


FIGURA 6