



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – SISTEMAS DE CALIDAD

MATERIALES DE REFERENCIA - MÉTODO GRAVIMÉTRICO

MODALIDAD DE GRADUACIÓN: TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
LEIDY YOHANNA BELTRÁN LÓPEZ

TUTOR
MARIA DE LOS ÁNGELES, OLVERA TREVIÑO FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sámano Castillo José Sabino
Secretario: M. C. Alpizar Ramos María del Socorro
1^{er}. Vocal: Dra. Olvera Treviño María De Los Ángeles
2^{d o}. Vocal: M. I. Padilla Olvera Sergio
3^{er}. Vocal: I.Q. Barajas Y Ponce De León Carlos O

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: UNIDAD DE METROLOGÍA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DRA. MARIA DE LOS ÁNGELES OLVERA TREVIÑO



FIRMA

CONTENIDO

CONTENIDO.....	3
AGRADECIMIENTOS	5
OBJETIVO.....	6
INTRODUCCIÓN	7
CAPITULO I: Estado del arte	10
Sistema Internacional de Unidades, SI	10
Orígenes del SI.....	10
Unidades Fundamentales y Trazabilidad Metrológica	18
México y sus Sistemas de Unidades.....	21
CAPITULO II: Cantidad de sustancia	24
Trazabilidad metrológica en las medidas químicas.....	24
Necesidades metrológicas en las medidas químicas.....	36
Estados Unidos de América.....	36
Europa	38
México	40
CAPITULO III Métodos primarios	43
Dilución de isótopos con espectrometría de masas (IDMS, Isotope Dilution with Mass Spectrometry).....	43
Coulombimetría.....	47
Titulometría	50
Gravimetría	52
CAPITULO IV Aplicación del método gravimétrico.....	58
Método de Mohr	59

Cálculos	63
Trazabilidad metrológica	64
Incertidumbre	67
Método gravimétrico.....	75
Cálculos	76
Trazabilidad metrológica	76
Incertidumbre	78
Anexo: Certificado del material de referencia de nitrato de plata	85
CAPITULO V Materiales de Referencia en México e Integración de sistemas de gestión.....	87
Esquema de desarrollo, producción y certificación de materiales de referencia en México.....	87
Material de referencia certificado, MRC.....	90
Materiales de Referencia Trazables Certificados, MRTC	90
Materiales de Referencia Trazables MRT o Materiales de Referencia para Control de Calidad MCC	91
Materiales y productos de uso y consumo, M.....	92
Sistema de Gestión Integrado, SGI.....	92
Requisitos básicos del SGI	93
Requisitos relacionados con Planear.....	95
Requisitos relacionados con Hacer	97
Requisitos relacionados con Verificar	100
Requisitos relacionados con Actuar.....	101
Conclusiones.....	104
Bibliografía	108

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por todas las bendiciones que he recibido, por permitirme vivir esta gran experiencia y concluir esta maestría.

Agradezco a mis padres, por ser guías y soporte, a pesar que para ellos significó renunciar a mi presencia física.

Agradezco a mis hermanos, por ser mi apoyo y compañía incondicional.

Agradezco a Mauricio Cano, por impulsarme a concluir esta meta.

Agradezco a mi asesora la Doctora María de los Ángeles Olvera Treviño, por sus enseñanzas, su guía, su acompañamiento y su paciencia durante la realización de esta tesis.

Agradezco a México, el país que me ha acogido, que me ha brindado muchas oportunidades, los mejores amigos, al mejor hombre, experiencias maravillosas y la oportunidad de formarme en una gran universidad.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, por el honor de pertenecer a esta gran institución y cursar mi maestría.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo que me permitió financiar esta maestría.

Agradezco al Comisión Especial del Comité Académico, por permitirme retomar mis estudios y concluir esta maestría.

OBJETIVO

Estudiar la problemática de la metrología química de dar valores a materiales de referencia por el método gravimétrico, en términos de trazabilidad e incertidumbre; a través, de la implementación de un sistema integrado que incluya los requisitos para la competencia de laboratorios de ensayo y para productores de materiales de referencia.

INTRODUCCIÓN

Las medidas de cantidad de sustancia son un factor clave en el desarrollo de sectores como la industria, la salud, la farmacéutica, la investigación, el comercio, entre otras. Por lo que todos los equipos, procedimientos, incluso el personal que ejecuta las mediciones, requieren estar regidos bajo un sistema que asegure la confiabilidad de estas medidas. Dentro de este sistema y con el objetivo de tener mediciones confiables mundialmente, se implementa el uso de patrones individuales que sirven como parámetro comparativo de la misma magnitud medida, de forma que garantice la uniformidad de las mediciones aún cuando estas sean desarrolladas con diversos equipos, métodos, personas y ambientes.

Las medidas físicas como masa, longitud, tiempo, presión, por mencionar algunas, están definidas por constantes universales que se pueden reproducir con precisión y exactitud en diferentes partes del mundo, sin que el resultado de medir presente variaciones metrológicas, garantizando la confiabilidad de las medidas a nivel mundial. En contraste con las unidades anteriores se encuentran las medidas químicas, las cuales requieren una gran variedad de patrones para tener trazabilidad metrológica, debido a la variedad de elementos, compuestos, estados, mezclas y combinaciones que se pueden tener; dicha trazabilidad metrológica representa un reto importante para los laboratorios primarios de cada país.

En México para afrontar este reto el Centro Nacional de Metrología¹ (CENAM) propuso un esquema para la producción, desarrollo, certificación y distribución de materiales de referencia. En el cual se plantea una jerarquía entre los materiales de referencia, que busca dar respuesta a las diferentes necesidades de exactitud en las medidas químicas, involucrando tanto al sector público como el privado; este esquema se ve reflejado en la nueva ley de la infraestructura de la calidad.

En este trabajo de tesis se plantea participar en el esquema propuesto por el CENAM usando un método primario para demostrar la trazabilidad metrológica,

¹ <http://www.cenam.mx/materiales/progrmatrefc.aspx> consultado 12 de mayo de 2021

método de Mohr y gravimétrico; y aplicando un sistema de gestión que integre las normas ISO/IEC 17025: 2017 *General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories* (NMX-EC-17025-IMNC-2018) para demostrar la competencia de los laboratorios de ensayo, y la ISO 17034:2016 *General Requirements for the Competence of Reference Material Producers* (NMX-EC-17034-IMNC-2018) para demostrar la competencia en dar el valor a la propiedad del material de referencia.

El primer capítulo muestra un panorama general de cómo se ha ido desarrollando en el tiempo el sistema internacional de unidades, desde el sistema métrico decimal, hasta que en 2018 se consiguió que todas las unidades fundamentales estén definidas en función de constantes o leyes universales, y no de patrones físicos. Además de datos históricos de cómo en México se han usado sistemas de medidas desde la época prehispánica, y cómo siempre ha sido parte de las políticas de estado la confiabilidad de las medidas realizadas en el país.

El capítulo dos presenta conceptos fundamentales para entender la complejidad de la trazabilidad metrológica en mediciones químicas, cómo se define un método primario y la investigación desarrollada por el Comité Consultivo para Cantidad de Sustancia (CCQM por sus siglas en francés Comité Consultatif pour Quantité de Matière) sobre los métodos considerados como primarios. Finalmente presenta una serie de ejemplos de la necesidad de tener mediciones químicas confiables y cómo en México se ha dejado esta responsabilidad en manos del CENAM.

El capítulo tres da un resumen de cuatro métodos con el potencial de ser primarios y las consideraciones metrológicas que se deben tener en cuenta en el desarrollo de cada uno de ellos. Los métodos son: Dilución de isótopos con espectrometría de masas, Coulombimetría, Titulometría y Gravimetría.

En el capítulo cuatro, los conceptos previamente desarrollados se aplican en la construcción de la cadena de trazabilidad metrológica y en la declaración de la incertidumbre, de dos métodos puntuales: método de Mohr y gravimetría por precipitación.

El capítulo cinco presenta la clasificación jerárquica de los materiales de referencia propuesta por el CENAM y el rol que juega el sector público y privado en la producción, desarrollo, certificación y distribución de tales materiales de referencia en México. Además, una propuesta para la integración del Sistema de Gestión de calidad conformado por las normas ISO/IEC 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC, 2017) e ISO 17034:2016 Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia (ISO, 2016).

CAPITULO I: ESTADO DEL ARTE

Sistema Internacional de Unidades, SI

Orígenes del SI

Aunque existen varios sistemas de unidades, el aceptado internacionalmente para homogenizar las medidas es el Sistema Internacional de Unidades, abreviado SI. El SI tiene sus orígenes en el sistema métrico decimal, el cual fue establecido oficialmente en medio de la Revolución Francesa, momento en que se generan los dos primeros patrones materializados de platino que representan el metro (en griego medida) y el kilogramo (originalmente conocido como grave, palabra que proviene de gravedad), que son las dos primeras unidades definidas de longitud y masa. El patrón de platino del metro representa la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano terrestre; a partir del metro se define el kilogramo como el peso de un decímetro cúbico de agua destilada a 4°C, el cual se materializa en el patrón de platino, los cuales fueron reconocidas en los Archivos de la Republica en Paris el 22 de junio de 1799. (BIPM, 2006).

Luis XVI rey de Francia buscando darle solución a la solicitud del pueblo de frenar los abusos del sistema feudal y tener un solo rey, una sola ley y una sola medida, encargó a eruditos de la época definir un sistema único de medidas, lo cual llevó a la promulgación de una Ley de la República Francesa en 1790, que estableció como unidad de longitud el metro, y de masa el grave (BIPM, 1889). Lavoisier quien hacia parte del grupo de eruditos decía «*nada más grande ni más sublime ha salido de las manos del hombre que el sistema métrico decimal*» (Nava Jaimes & Pezet Sandoval, 2003). El resultado de este estudio fue tan trascendente que Napoleón supo reconocer la importancia que tenía definir, desarrollar y mantener un sistema de unidades homogéneo entre los pueblos, y permitió continuar usando este sistema de unidades después que el asumió el poder.

Tras las álgidas revoluciones que mantenía Europa por esa época, perdió fuerza el sistema métrico decimal, hasta que en 1832 el matemático alemán Carl Friedrich Gauss promovió fuertemente su uso, además incluyó una nueva magnitud para el tiempo: el segundo, el cual fue definido inicialmente como una fracción ($1/86\ 400$) del día solar medio. Él fue el primero en hacer mediciones absolutas del campo magnético de la tierra en términos del sistema métrico decimal, basado en tres unidades mecánicas; milímetro, gramo y segundo.

Tiempo después, Gauss y Weber incluyeron a este grupo de unidades, a las que describen fenómenos eléctricos. Estas aplicaciones en el campo de la electricidad y el magnetismo fueron desarrolladas aún más en la década de 1860 con el liderazgo de Maxwell y Thomson, a través de la British Association for the Advancement of Science (BAAS, hoy BA). Ellos formularon la necesidad de un sistema coherente con unidades bases y unidades derivadas. Por este motivo en 1874 la BAAS introdujo el sistema CGS (por centímetro, gramo y segundo) y el uso de prefijos que van desde micro hasta mega, para expresar submúltiplos y múltiplos. El desarrollo posterior de la física como una ciencia experimental se basó en gran medida en este sistema.

El sistema CGS en el campo de la electricidad y magnetismo provocó inconvenientes al no incluir algunas magnitudes, por lo que en la década de 1880 la BAAS y el International Electrical Congress, predecesor de la International Electrotechnical Commission (IEC), aprobaron un conjunto de unidades: el ohm para la resistencia eléctrica, el volt para la fuerza electromotriz y el ampere para la corriente eléctrica.

BIPM, *Bureau International des Poids et Mesures*

Con la firma de la convención del metro por 17 países, el 20 de mayo de 1875, fue creada la Oficina Internacional de Pesas y Medidas, BIPM, cuya misión es asegurar la unificación mundial de las medidas, estableciendo los patrones fundamentales, conservando los prototipos internacionales; llevando a cabo comparaciones internacionales, asegurando la correcta implementación de las

técnicas de medida, efectuando y coordinando la medición de las constantes físicas fundamentales.

En octubre del 2020, la Convención del Metro ya estaba formada por 62 países miembros y 40 países asociados (CIPM, 2020).

CIPM, *Comité International des Poids et Mesures*

El BIPM trabaja bajo la supervisión exclusiva del Comité Internacional de Pesas y Medidas, CIPM, conformado por 18 miembros de países diferentes que se congregan anualmente y generan un informe sobre la situación administrativa y financiera del BIPM, su misión es asegurar la uniformidad mundial de las unidades de medida.

CGPM, *Conférence Générale des Poids et Mesures*

A su vez el CIPM está bajo la coordinación de la Conferencia General de Pesas y Medidas, CGPM, misma que conforman miembros delegados de los países firmantes de la Convención del Metro y se reúnen cada 4 años, los objetivos de estas reuniones son: Generar acuerdos que aseguren la propagación y la mejora del SI; adoptar resoluciones científicas de determinaciones metrológicas, y gestionar financiera y organizacionalmente el desarrollo del BIPM.

En el año 1889 durante la primera CGPM se establecieron como unidades fundamentales longitud, masa y tiempo; a través de los prototipos internacionales de metro, kilogramo y la definición de segundo astronómico respectivamente. Estas tres unidades constituyen un sistema de unidad mecánica tridimensional similar al sistema CGS, aunque el sistema está basado en las unidades: metro, kilogramo y segundo, dando lugar al sistema conocido como MKS.

Con la materialización de las medidas representadas en estos prototipos se deja de lado las definiciones que parten de medidas tales como el tamaño de la tierra, partes del cuerpo de los gobernantes en turno o propiedades del agua, las cuales son cambiantes, locales y difíciles de reproducir con exactitud. El uso de unidades tan subjetivas conlleva a grandes inconvenientes e incongruencias, sobre todo durante

la Revolución Industrial, donde se requiere precisión en el tamaño de las piezas mecánicas, especialmente tuercas y tornillos.

En 1901, el ingeniero electricista Giorgi, demostró que se pueden combinar las unidades del sistema MKS con unidades eléctricas prácticas: amperio y ohm, para formar un sistema coherente de cuatro dimensiones. La propuesta de Giorgi mostró el camino a nuevos desarrollos metrológicos y fue discutida en organizaciones como la Unión Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAP) y la IEC.

Después de la revisión de la Convención del Metro en la sexta CGPM en el año de 1921 (CGPM, 1921) se extendió el alcance del BIPM a otros campos de la física, a raíz de lo cual en la séptima CGPM de 1927 (CGPM, 1927) se creó el Consultative for Electricity (CCE hoy CCEM). En el CCE se abordó la propuesta de Giorgi, planteando en 1939 la adopción de un sistema de cuatro dimensiones basado en el metro, kilogramo, segundo y amperio, sistema MKSA; proyecto aprobado en 1946 por el CIPM.

Investigaciones desarrolladas por el BIPM desde 1948, año en que se celebró la novena CGPM en la cual se encomendó estudiar un conjunto completo de reglas para las unidades de medida, razón por la que se hizo una encuesta oficial sobre la opinión que prevalecía en los círculos científicos, técnicos y educativos de todos los países, en relación a las unidades de medida fundamentales. A raíz de esto en la décima CGPM en 1954 se aceptó el amperio, el Kelvin y la candela como unidades básicas de la corriente eléctrica, la temperatura termodinámica y la intensidad luminosa, respectivamente.

El nombre de Sistema Internacional de Unidades, SI, se adoptó en la onceava CGPM en 1960. En el año de 1971 en la catorceava CGPM, después de largas discusiones entre físicos y químicos, la versión actual del SI se concluyó agregando mol como unidad base para cantidad de sustancia, concluyendo el sistema con siete unidades fundamentales, tal como lo conocemos actualmente.

La Tabla 1 presenta en resumen los acuerdos más relevantes de la CGPM para la contribución del perfeccionamiento del SI (Nava Jaimes & Pezet Sandoval, 2003), (CGPM, 2018)

9a CGPM 1948	• Encomienda al CIPM un estudio para reglamentar las unidades de medida. Define el ampere.
10a CGPM 1954	• Adopta el sistema de 6 unidades de base. Elige el punto triple del agua.
11a CGPM 1960	• Adopta el nombre de Sistema Internacional de Unidades y las siglas SI. Redefine el metro y el segundo. Fija reglas para los prefijos.
12a CGPM 1964	• Decide sobre el litro y el decímetro cúbico. Se introduce el prefijo femto y atto
13a CGPM 1967	• Define el segundo en función del átomo de cesio 133. Redefine la candela. Adiciona unidades derivadas. El °K se reemplaza por K. Define la unidad de temperatura termodinámica.
14a CGPM 1971	• Define e incorpora la mol como séptima unidad de base. Introduce el pascal y el siemens.
15a CGPM 1975	• Establece el Tiempo Universal Coordinado como escala de tiempo (UTC). Introduce el becquerel y el gray .Se adicionan los prefijos exa y peta.
16a CGPM 1979	• Redefine la candela. Introduce el sievert. Se establecen los símbolos l y L para el litro.
17a CGPM 1983	• Redefine el metro en función de la velocidad de la luz
19a CGPM 1991	• Introduce los prefijos Z, Y, z, y.
20a CGPM 1995	• Elimina la clase de unidades suplementarias dentro del contexto del SI.
21a CGPM 2001	• Nueva unidad derivada el katal (mol/s) para la actividad catalítica.
22a CGPM 2003	• Declara el uso indistinto del punto o de la coma como separador decimal
26a CGPM 2018	• Se redefinen las siete unidades básicas en términos de valores fijos de constantes definitorias: $\Delta\nu_{Cs}$, c , h , e , k , N_A , K_{cd}

Tabla 1 Decisiones relevantes de la CGPM que han contribuido al perfeccionamiento del SI

Las investigaciones que sustentan estas decisiones se desarrollan en los comités consultivos, en la actualidad existen diez **Comités Consultivos (CC)** cuyos miembros son laboratorios de metrología e institutos especializados, ellos tienen el objetivo de definir las unidades de forma que sean reproducibles, repetibles, con procedimientos de la más alta calidad metrológica, además garantizar el correcto

uso de ellas en todos los países miembros de CIPM. Los Comités Consultivos² trabajan bajo supervisión del CIPM, estos son:

- Comité Consultivo de Electricidad y Magnetismo (CCEM), antes de 1997 Comité Consultivo de Electricidad (CCE) creado en 1927
- Comité Consultivo de Fotometría y Radiometría (CCPR), antes de 1971 Comité Consultivo de Fotometría (CCP) creado en 1933, de 1930 a 1933 el CCE se ocupó de la fotometría
- Comité Consultivo de Termometría (CCT), creado en 1937
- Comité Consultivo de Longitud (CCL), antes de 1997 Comité Consultivo para la Definición del Metro (CCDM) creado en 1952
- Comité Consultivo de Tiempo y Frecuencia (CCTF), antes de 1997 Comité Consultivo para la definición del Segundo (CCDS) creado en 1956
- Comité Consultivo de Radiaciones Ionizantes (CCRI), antes de 1997 Comité Consultivo para los Patrones de Medida de Radiaciones Ionizantes (CCEMRI) creado en 1958. En 1969 este CC estableció cuatro secciones: Sección I para rayos X, γ y electrones; Sección II para medida de radionucleidos; Sección III para medida de neutrones; Sección IV para patrones de energía α ; esta última sección fue disuelta en 1975, siendo confiado su campo de actividad a la Sección II
- Comité Consultivo de Unidades (CCU), creado en 1964, este Comité Consultivo sustituyó a la “Comisión para el Sistema de Unidades” creada por el CIPM en 1954
- Comité Consultivo para la Masa y las Magnitudes Relacionadas (CCM), creado en 1980
- **Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancia: metrología en química (CCQM), creado en 1993**
- Comité Consultivo de Acústica, Ultrasonidos y Vibraciones (CCAUV), creado en 1999

² <https://www.bipm.org/en/committees/cc> consultado el 13 de mayo de 2021

La Figura 1 presenta un esquema de los grupos que soportan el Sistema Internacional de Unidades y sus jerarquías.



Figura 1 Organizaciones que soportan el Sistema Internacional de Unidades

CCQM, *Comité Consultatif pour Quantité de Matière*

Para el caso que se desarrolla en esta tesis son de gran interés los trabajos realizados por el Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancia, CCQM. El cual fue establecido por el Comité Internacional de Pesas y Medidas CIPM en 1993 y recibe cooperación de organizaciones internacionales como EURAMET, NORAMET, AMPM, EURACHEM, CITAC, IUPAC, ISO-REMCO y el programa European Union SM&T. Algunos de los objetivos particulares del CIPM con la creación del CCQM son (Quinn R. K., 1997):

- Tomar la iniciativa en un campo que será cada vez más importante
- Responder de manera adecuada y oportuna a una necesidad que ha sido ampliamente reconocida
- A través de los términos de referencia del CCQM, establecer las responsabilidades del CIPM en este campo

Muchas organizaciones han trabajado en el tema, la misión del CIPM es focalizar todas estas actividades, con el objetivo de proporcionar una base sólida para la trazabilidad metrológica del más alto nivel al SI, a través del CCQM. Sus pilares se fundamentan en (Quinn R. K., 1997):

- Asesorar sobre cuestiones relacionadas con exactitud de las medidas químicas y trazabilidad metrológica al SI
- Coordinar las actividades de laboratorios nacionales de metrología para establecer la trazabilidad metrológica del más alto nivel
- Fomentar los conocimientos de incertidumbre en las medidas químicas, establecer la trazabilidad metrológica, tomando en cuenta iniciativas regionales e internacionales
- Revisar si es necesario tener un programa de trabajo con el BIPM que soporte sus actividades

Antes de conformar el grupo CCQM se hicieron dos estudios interlaboratorios, con la finalidad de evaluar la homogeneidad que se tenía en las medidas químicas. En el primero participaron 16 laboratorios adscritos al NIST, para analizar una muestra preparada gravimétricamente usando dilución isotópica de masas (IDMS). El resultado arrojó una gran desviación; para remediar las falencias detectadas se implementó un plan de acciones correctivas a los procedimientos de análisis y se realizó una segunda prueba en la que participaron más laboratorios, obteniendo mejores resultados. Con estos estudios interlaboratorios se identificó la necesidad de homologar y homogenizar criterios en la implementación de los métodos, que permitan establecer la trazabilidad metrológica en las medidas químicas. A raíz de esto se definieron algunas de las funciones del CCQM (Quinn R. K., 1997):

- Definir los métodos primarios y su exactitud, produciendo documentos que sirvan como guía para su implementación
- Organizar comparaciones entre laboratorios, demostrando la calidad y validez del método primario aplicado
- Identificar las falencias en el área y proponer alternativas de solución, evaluadas de modo que se implementen acciones apropiadas para garantizar la trazabilidad metrológica en las medidas

Unidades Fundamentales y Trazabilidad Metrológica

Los CC han redefinido las siete unidades básicas del SI, según avanza la ciencia, para tener magnitudes estables, reproducibles, con mayor exactitud y precisión; esta ha sido una de las labores de las que se encarga cada uno de los comités mencionados. Las unidades básicas que conforman el SI se definen por medio de procedimientos reproducibles que obedecen a algún principio fundamental o constante natural; se convino considerar las siete unidades básicas como independientes, aunque en su definición interactúen. En la Tabla 2 se resume la definición de cada una de las unidades del SI, incluyendo las modificaciones realizadas en 2018 a las unidades de kilogramo, ampere, kelvin y mol.

Unidad	Símbolo	Definición
Tiempo	Segundo s	Se define tomando el valor fijo de la frecuencia del cesio 133, $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770$ Hz, lo que es igual a s^{-1} , que es la frecuencia de transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del elemento.
Longitud	Metro m	Se define tomando el valor fijo de la velocidad de la luz en el vacío $c = 299\,792\,458$ m s^{-1} , donde el segundo se define en términos de la frecuencia de cesio
Masa	Kilogramo kg	Se define tomando el valor fijo de la constante de Planck $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$ J s, lo cual es igual a $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$, donde el metro y el segundo son definidos en términos de c y $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, respectivamente. <i>Nueva definición</i>
Corriente	Ampere A	Se define tomando el valor fijo de la carga elemental $e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C, lo que es igual a CGS s, donde el segundo es definido en términos de $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ <i>Nueva definición</i>
Temperatura	Kelvin K	Se define tomando el valor fijo de la constante de Boltzmann $k = 1.380\,649 \times 10^{-23}$ J K^{-1} , lo que es igual a $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$, donde el kilogramo, metro y segundo son definidos en términos de h , c y $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, respectivamente <i>Nueva definición</i>

Cantidad de sustancia	Mol (definida en 1971)	mol	<p>Un mol contiene exactamente $6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ entidades elementales, que corresponde al valor numérico de la constante de Avogadro N_A, el cual se expresa en unidades de mol^{-1}.</p> <p>Una entidad elemental puede ser un átomo, una molécula, un ion, un electrón, cualquier otra partícula o grupo de partículas y debe especificarse a qué entidad se refiere.</p> <p style="text-align: right;"><i>Nueva definición</i></p>
Intensidad lumínica	Candela	Cd	<p>Se define tomando el valor fijo de la eficacia luminosa de la radiación monocromática de frecuencia 540×10^{12} Hz</p> <p>$K_{cd} = 683 \text{ lm W}^{-1}$, lo que es igual a cd sr W^{-1}, o $\text{cd sr kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^3$, donde el kilogramo, metro y segundo son definidos en términos de h, c y $\Delta\nu_{Cs}$, respectivamente.</p>

Tabla 2: Unidades básicas del Sistema Internacional³.

Para garantizar que estas unidades se reproducen en el mundo uniformemente, deben ser trazables metrológicamente. La trazabilidad metrológica se define según el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) como:

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

Nota 1: En esta definición, la referencia puede ser la definición de una unidad de medida, mediante una realización práctica, un procedimiento de medida, que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal o un patrón.

Nota 2: La trazabilidad metrológica requiere una jerarquía de calibración

Nota 3: La especificación de la referencia debe incluir la fecha en la cual se utilizó dicha referencia, junto con cualquier otra información metrológica relevante sobre la referencia, tal como la fecha en que se haya realizado la primera calibración en la jerarquía

Nota 4: Para mediciones con más de una magnitud de entrada en el modelo de medición, cada valor de entrada debiera ser metrológicamente trazable y la

³ <https://www.bipm.org/en/measurement-units/si-base-units>, consultado el 11 de junio de 2021

jerarquía de la calibración puede tener forma de estructura ramificada o contribución relativa al resultado de la medición

Nota 5: La trazabilidad metrológica de un resultado de medida no garantiza por sí misma la adecuación de la incertidumbre de medida a un fin dado, o la ausencia de errores humanos

Nota 6: La comparación entre dos patrones de medida puede considerarse como una calibración si ésta se utiliza para comprobar, y si procede, corregir el valor y la incertidumbre atribuidas a uno de los patrones.

Nota 7: La ILAC considera que los elementos necesarios para confirmar la trazabilidad metrológica son: una cadena de trazabilidad metrológica ininterrumpida a un patrón internacional o a un patrón nacional, una incertidumbre de medida documentada, un procedimiento de medida documentado, una competencia técnica reconocida, la trazabilidad metrológica al SI y los intervalos entre calibraciones.

Nota 8: Algunas veces el término abreviado “trazabilidad” se utiliza en lugar de “trazabilidad metrológica” así como para otros conceptos, como trazabilidad de una muestra, de un documento, de un instrumento, de un material, etcétera, cuando interviene el historial (“traza”) del elemento en cuestión. Por tanto, es preferible utilizar el término completo “trazabilidad metrológica” para evitar confusiones (IMNC, 2009).

Para construir esta cadena ininterrumpida y documentada, los países miembros del Tratado del Metro, se comprometen a reproducir las medidas según las definiciones dadas en la Tabla 2. Por ejemplo, en el caso particular de la unidad de masa, kilogramo, la trazabilidad metrológica se construye siguiendo una cadena de comparaciones como se presenta en la Figura 2.



Figura 2: Trazabilidad metrológica en la unidad de masa

A medida que se avanza en la cadena que construye la trazabilidad metrológica, se aumenta la incertidumbre de las medidas: Este término también se define en el Vocabulario Internacional de Metrología, VIM (IMNC, 2009).

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

Esta es una descripción simple de cómo se establece el sistema internacional de unidades, cómo es un acuerdo mundial y cómo se logra homogenizar las medidas en el mundo.

México y sus Sistemas de Unidades

México tuvo su propia dinámica en relación a las unidades de medida, es conocido que las civilizaciones en México antes de la llegada de los españoles tenían grandes desarrollos en infraestructura y comercio, lo que lógicamente requirió un sistema de medidas, la Tabla 3 presenta ejemplos de las medidas usadas en el México Prehispánico (Nava Jaimes & Pezet Sandoval, 2003).

Nombre	Realización
Cénmatl 2,50 m	del pie izquierdo al dedo cordial de la mano derecha, con el brazo alzado
Cenyollotli 0,90 m	del corazón al dedo cordial de la mano derecha, con el brazo extendido
Cemacolli 0,80 m	del hombro al dedo cordial, con el brazo extendido
Cenmatzotzopaztli 0,30 m	del codo a la muñeca

Tabla 3 Unidades de medida usadas en México antes de la conquista

Después de la conquista se implementaron las medidas provenientes de España y por consecuencia llegó el Sistema Métrico Decimal, lo cual quedó documentado en una serie de decretos y leyes que se resumen en la línea de tiempo presentada en la Figura 3 (Nava Jaimes & Pezet Sandoval, 2003).

En 1875 año en el que se firmó el Tratado del Metro por 17 países, México atravesaba tiempos difíciles, los problemas sociales y los levantamientos armados continuaban por toda la República Mexicana, y una tensa situación diplomática con Francia, motivo por el cual no se designó ningún delegado para participar de dicho encuentro; por lo que no fue sino hasta 1890, en el gobierno de Porfirio Díaz, que México formó parte de este tratado internacional.

Durante la Primera Conferencia General de Pesas y Medidas en 1889, se presentaron 40 patrones de masa de forma cilíndrica, de altura igual a su diámetro, fabricados de una aleación de platino-iridio, producidos por la casa inglesa Johnson Matthey & Co., los que fueron numerados progresivamente. Uno de ellos se seleccionó como el patrón internacional, a cuya masa se le asignó por definición el valor exacto de un kilogramo, y otros cuatro prototipos que fueron designados como sus testigos; de esta serie el prototipo número 21 llegó a México el 20 de enero de 1892, en su carácter de patrón nacional de masa, y en 1895 arribó al país el prototipo 25 del metro, en su carácter de patrón nacional de longitud. Ambos prototipos se encuentran actualmente en el Centro Nacional de Metrología.

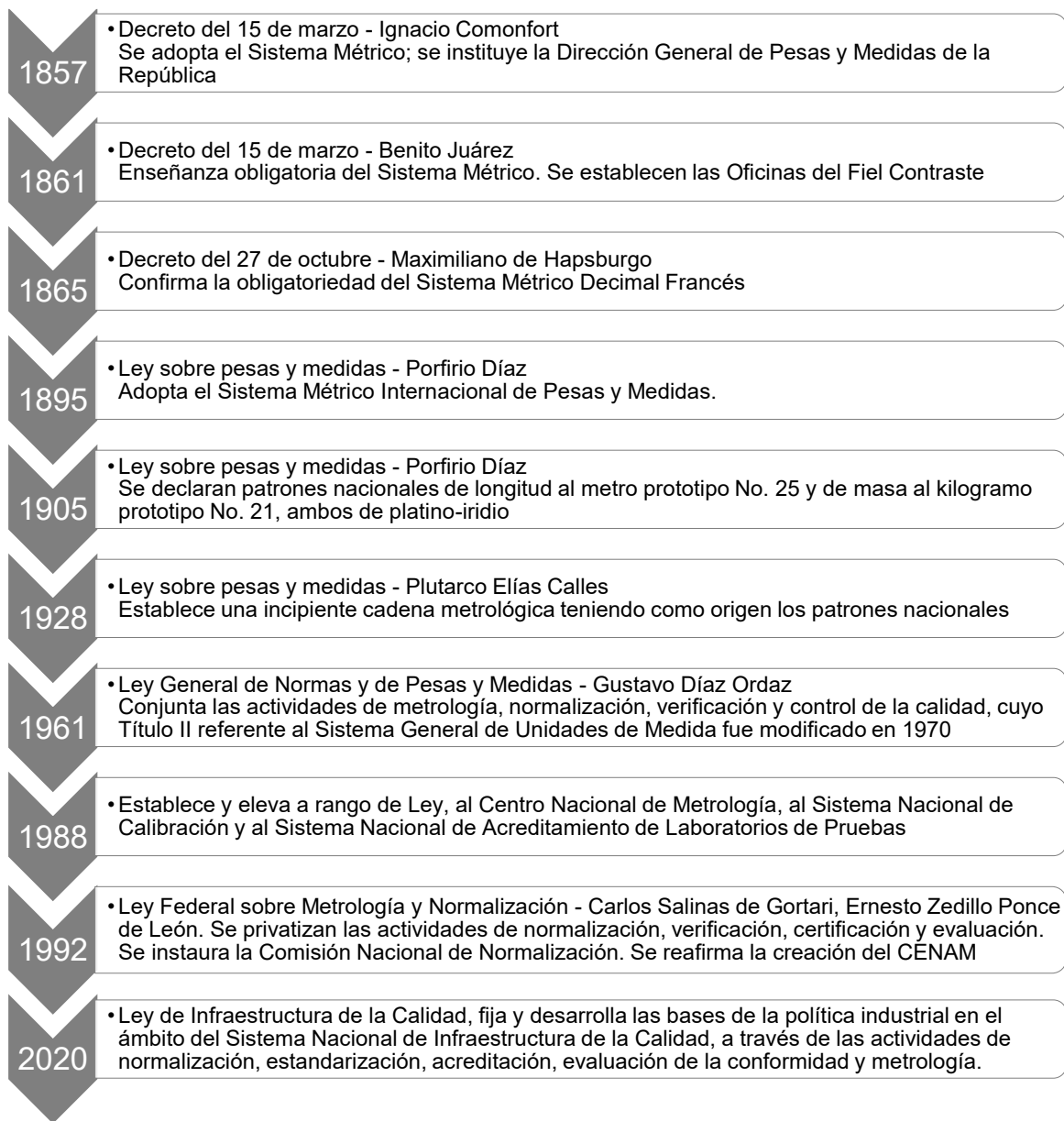


Figura 3 Línea de tiempo de la legislación sobre metrología en México

CAPITULO II: CANTIDAD DE SUSTANCIA

Para el caso de las medidas químicas, garantizar la confiabilidad de las medidas es más complejo, debido a que la unidad de mol aplica para iones, átomos, moléculas o cualquier otra partícula o grupo específico de partículas, que a su vez pueden tener diversos estados de la materia (sólido, líquido, gaseoso), pueden estar contenidos en matrices muy complejas, mezclas homogéneas o heterogéneas; por lo cual, buscando responder a esta gran diversidad de posibilidades, se tiene un sistema particular para garantizar la confiabilidad de las medidas químicas. Empecemos a entender algunos conceptos importantes.

Trazabilidad metrológica en las medidas químicas.

En el Capítulo I vimos que la *trazabilidad metrológica es una propiedad del resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones*. Obtener los resultados de medida en el área química generalmente no es tan simple como realizar una lectura con algún instrumento de medida, debido a las múltiples combinaciones de mezclas y estados en los que puede encontrarse el mesurando, lo cual afecta el resultado de medida, y es necesario desarrollar procedimientos de medida muy específicos; en consecuencia, existe una dificultad mayor para desarrollar referencias confiables que permitan construir esa cadena ininterrumpida de calibraciones que lleven a la unidad de mol. Para comprender el camino de la trazabilidad metrológica para esta unidad primero es necesario ver algunas definiciones dadas en el Vocabulario Internacional de Metrología VIM (IMNC, 2009):

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

Nota 1: El examen de una propiedad cualitativa comprende la asignación de un valor a dicha propiedad y de una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida.

Nota 2: Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad.

Nota 3: Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.

Nota 4: Algunas veces un material de referencia se incorpora a un dispositivo fabricado especialmente.

Nota 5: Algunos materiales de referencia tienen valores asignados que son metrologicamente trazables a una unidad de medida, fuera de un sistema de unidades. Tales materiales incluyen vacunas a las que la Organización Mundial de la Salud ha asignado Unidades Internacionales.

Nota 6: En una medición dada, un material de referencia puede utilizarse únicamente para calibración o para el aseguramiento de la calidad

Nota 7: Dentro de las especificaciones de un material de referencia conviene incluir su trazabilidad, su origen y el proceso seguido.

Dentro de los usos de los materiales de referencia se incluyen: la calibración de un sistema de medición, la evaluación de un procedimiento de medición, la asignación de valores a otros materiales y el control de la calidad; teniendo en cuenta que un material de referencia debe usarse con un único propósito en una medición dada; por ejemplo, no es posible usar el material de referencia X para la evaluación de un procedimiento de medición por medio del cual se asignará el valor a otro material, usando el material de referencia X. No obstante, se puede utilizar un único material de referencia para evaluar la confiabilidad de un procedimiento de medición durante su desarrollo y validación, y posteriormente para el control de calidad de las mediciones, aplicando el procedimiento de medición validado (Emons, Fajgelj, van der Veen, & Watters, 2006).

La anterior definición de materiales de referencia es genérica, incluye tanto a los materiales de referencia certificados como los no certificados; sin embargo, por sus características de más alto nivel metroológico, los materiales de referencia certificados brindan mayor confiabilidad de las medidas en los parámetros

establecidos y documentados en su certificado. Estos materiales deben cumplir con algunas características que se presentan en la siguiente definición tomada del VIM (IMNC, 2009).

Material de referencia certificado (MRC): *Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades específicas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos. Ejemplo: Suero humano, con valores asignados a la concentración de colesterol y a la incertidumbre de medida indicados en un certificado, empleado como calibrador o como material para el control de la veracidad de la medida.*

Nota 1: La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado”.

Nota 2: Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las normas mexicanas NMX-CH-164-IMNC y NMX-CH-165-IMNC

Nota 3: En esta definición, el término “incertidumbre” se refiere tanto a la “incertidumbre de la medida” como a la “incertidumbre del valor de la propiedad cualitativa” tal como su identidad y secuencia. El término “trazabilidad” incluye tanto la “trazabilidad metrológica” del valor de la magnitud como la “trazabilidad del valor de la propiedad cualitativa”.

Nota 4: Los valores de las magnitudes específicas de los materiales de referencia certificados requieren una trazabilidad metrológica con una incertidumbre de medida asociada.

Nota 5: La definición de ISO/REMCO es análoga, pero utiliza el calificativo “metrológica” tanto para una magnitud como para una propiedad cualitativa.

Por lo general los organismos autorizados para emitir estos certificados son los laboratorios primarios, al ser la mayor autoridad en cuanto a metrología de un país; para México es el Centro Nacional de Metrología (CENAM), quien tiene la misión de emitir los certificados que acompañan los materiales de referencia certificados, requeridos para garantizar la confiabilidad de las medidas químicas.

Las normas a las que hace referencia la nota 2 no tienen el objetivo de ser exhaustivas ni específicas; sin embargo, existen otras normas que según los requerimientos pueden satisfacer la definición de Material de Referencia Certificado. Las normas citadas en la nota 2 sufrieron modificaciones posteriores a la publicación de esta definición en la norma NMX-Z-055-IMNC-2009 VIM. El historial documental de los cambios que han sufrido las normas tanto en las versiones mexicanas como en las concordancias con internacionales ISO, se presentan en la Tabla 4.

Norma mexicana	Norma ISO
Materiales de referencia - Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia	
NMX-CH-164-IMNC-2006 <i>Versión referenciada en la definición</i>	ISO Guía 34:2000 / COR 1:2003
NMX-CH-164-IMNC-2012	ISO Guía 34:2009
NMX-EC-17034-IMNC-2016 <i>Versión vigente al 2021</i>	ISO 17034:2016 <i>Versión vigente al 2021</i>
Materiales de referencia – Principios generales y estadísticos para certificación	
NMX-CH-123-1993-SCFI	ISO Guía 35:1989
NMX-CH-134-1993-SCFI	
NMX-CH-165-IMNC-2008 <i>Versión referenciada en la definición</i>	ISO Guía 35:2006 ISO Guía 35:2017
<i>Versión vigente al 2021</i>	<i>Versión vigente al 2021</i>

Tabla 4 Historial documental de las normas relacionadas con MR

Los materiales de referencia certificados son patrones que permiten construir la cadena de comparaciones que garantice la homogeneidad y calidad de las medidas, necesaria para tener trazabilidad metrológica en las medidas químicas.

Para lograr esta trazabilidad metrológica, el valor de la propiedad se obtiene a través de una metodología suficientemente conocida, que permita certificar la confiabilidad de la incertidumbre y la trazabilidad metrológica de la medida; esto se puede conseguir con métodos que conduzcan directamente a la unidad del SI. Dichas metodologías fueron definidas por el Comité Consultatif pour la Quantité de Matière

(CCQM, Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancia: Metrología en Química), y se conocen como métodos primarios (CCQM, 1995):

***Método primario de medición**, es un método que tiene las más altas cualidades metrológicas, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida, por lo que una declaración completa de la incertidumbre puede ser escrita en términos de las unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a estándares de la cantidad que está siendo medida.*

Un método que tenga las más altas cualidades metrológicas implica que el parámetro medido es susceptible de una medición precisa, y que los errores sistemáticos que resultan del desconocimiento del comportamiento general del sistema son pequeños (Quinn T. J., 1997). Además, para considerar un método primario en la medida de cantidad de sustancia, debe ser un método específico para una sustancia dada, para el cual los valores de todos los parámetros o correcciones que dependan de otras sustancias o de la matriz, se conozcan o se puedan calcular con la incertidumbre adecuada. El CCQM en su conferencia de 1995 (CCQM, 1995) postuló a los siguientes métodos con el potencial de ser primarios:

- Dilución de isótopos con espectrometría de masas (IDMS, Isotope Dilution with Mass Spectrometry)
- Coulombimetría
- Gravimetría, que incluye la gravimetría química
- Titulometría
- Determinación de la depresión del punto de congelación (determination of freezing point depression)

Durante la sesión del CCQM de 1995 se crearon grupos de trabajo con la tarea de documentar, para cada uno de los métodos propuestos: su descripción incluyendo el modelo matemático, el estado del arte, la evaluación de la incertidumbre, las áreas problemáticas, desventajas y desviaciones del modelo matemático, comparaciones interlaboratorio actuales, si aplica, y disponibilidad de MR necesarios para realizar comparaciones internacionales.

Los avances y resultados de estos grupos de trabajo se fueron presentando durante las sesiones del CCQM, celebradas en 1996, 1997 y 1998. Un resumen de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 5.

Método	Resultados presentados
Segunda sesión del CCQM, 14 y 15 de febrero de 1996 (CCQM, 1996)	
IDMS	Se acordó que se generarán cuatro documentos para el 1 de septiembre de 1996: uno general sobre los principios de IDMS, un protocolo detallado para IDMS inorgánico, un protocolo detallado para IDMS orgánico y un protocolo separado para la espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS, Thermal Ionization Mass Spectrometry)
Coulombimetría	La propuesta presentada es recibida favorablemente por el CCQM, se acuerda que la Coulombimetría es particularmente aplicable a la caracterización de sustancias de alta pureza. Se preparará un borrador final para el 1 de septiembre de 1996.
Gravimetría	La propuesta presentada para análisis gravimétrico es recibida favorablemente por el CCQM, se preparará un borrador final para el 1 de septiembre de 1996. Se presenta una propuesta para mezcla de gases estática y dinámica, y el CCQM hace la observación que el tema no tiene relación directa con la gravimetría clásica, se recibirán más comentarios incluidos los del comité de ISO y se preparará un borrador final para el 1 de noviembre de 1996
Titulometría	Se concluye que la titulometría puede satisfacer los requerimientos de un método primario, aunque depende de la gravimetría que la supera en precisión en aplicaciones particulares. Se hace la observación que la principal fuente de incertidumbre es la diferencia entre el punto final aparente de la titulación y el punto de equivalencia. Se preparará un borrador final para el 1 de septiembre de 1996.
Determinación de la depresión del punto de congelación	Se acuerda que este método es especialmente útil para la determinación de la pureza de compuestos orgánicos, considerando que las impurezas deben ser solubles, se preparará un borrador final para el 1 de septiembre de 1996. Se presenta un método de equilibrio para determinación de la pureza por calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry), en este método las impurezas deben ser solubles, puede ser

Método

Resultados presentados

usado en muestras pequeñas (10 mg) y puede ser implementado con instrumentos de uso comercial, se preparará un borrador final para el 1 de septiembre de 1996.

En esta sesión se hace la propuesta de realizar una comparación internacional de medidas de sustancias orgánicas, con la posible participación de los siguientes laboratorios: IRMM, KRIS, LGC, NIMC, NIST, NMI, NRC, NRCCRM y PTB

Tercera sesión del CCQM, 20 y 21 de febrero de 1997 (CCQM, 1997)

En la sesión se propone que las comparaciones internacionales se deben hacer con dos propósitos: para probar las realizaciones más precisas de las unidades del SI hechas por los institutos nacionales de metrología, utilizando métodos primarios; y para establecer equivalencias de las mediciones llevadas a cabo en diferentes países o regiones, con un propósito práctico hacia el comercio internacional.

Se acordó que es muy importante que el CCQM establezca los criterios mediante los cuales generará su lista de comparaciones clave. Se generaron 3 grupos de trabajo para llevar a cabo comparaciones internacionales en: análisis orgánico, análisis inorgánico y análisis de gas.

IDMS

Hay acuerdo en relación a la ecuación básica y la incertidumbre en IDMS; sin embargo, se considera que debe ser parte de un protocolo más extenso, que presente una guía práctica de la aplicación del método. Se plantea el cuestionamiento si el IDMS realmente cumple los requerimientos de un método primario, debido a que la medición requiere un pesaje exacto de una sustancia pura, lo cual lleva a considerar ampliar la definición de Método Primario, y se decide que esto se resolverá en la siguiente sesión.

Coulombimetría

Se presenta el último borrador con los cambios que fueron pertinentes. Se encuentra que es complementario al trabajo realizado por el grupo de titulometría, cuando tratan las titulaciones coulombimétricas. Se hacen algunas observaciones al documento presentado.

Análisis gravimétrico

Se presenta la versión final del documento. Será tarea de los nuevos grupos de trabajo discutir sobre las áreas de aplicación de este método.

Gravimetría

Análisis de mezcla de gases

Se explican las diferencias que encontraron en las discusiones del grupo de trabajo con ISO/TC 158, por lo que se retrasa la entrega del borrador final hasta tener los borradores de los reportes del comité de ISO. Se

Método	Resultados presentados
Titulometría	<p>acuerda incluir en el grupo de trabajo a BAM, BNM-LINE, NIST, NMI, NPL, PTB, y el VNIIM.</p> <p>El reporte presentado incluye los principios de la técnica, ejemplos y aplicaciones; se concluye que la titulometría tiene un amplio rango de aplicación y el potencial de ser un método primario, pero se requiere ampliar la investigación para establecer una rigurosa cadena de trazabilidad metrológica para sustancias puras. Una posibilidad sería el uso de plata pura, hierro, potasio, dicromato o carbonato de calcio como material de referencia primario. Se señala la ausencia de un modelo matemático que describa la relación entre el punto final observado y el punto de equivalencia.</p>
Determinación de la depresión del punto de congelación	<p>Se presenta el reporte de depresión del punto de congelación para la determinación de la pureza de sustancias orgánicas, se espera recibir más comentarios de los miembros del CCQM para generar la versión final.</p>
<p>Se realizó la primera comparación internacional del CCQM para la determinación de compuestos orgánicos, en este ejercicio participaron 10 laboratorios con el objetivo de determinar pp'DDE (un metabolito de DDT) por IDMS en dos concentraciones dentro de un rango de 0.05 µg/g y 5 µg/g en una solución de 2,2,4-trimetilpentano. Se presentaron inconsistencias en los métodos usados para la estimación de la incertidumbre, se sugiere solicitar detalles de los cálculos a los participantes para complementar el informe.</p>	
<p>Cuarta sesión del CCQM, 19 de febrero de 1998 (CCQM, 1998)</p>	
IDMS	<p>Se completó el reporte presentado en la sesión de 1997 con los comentarios recibidos y fue publicado en <i>Fresenius Journal of Analytical Chemistry</i>.</p>
Coulombimetría	<p>Se realizaron los cambios sugeridos en la sesión de 1997. Se señala la necesidad de ampliar la discusión en torno a la incertidumbre y hacer una clara distinción entre Coulombimetría y titulación coulombimétrica. Se acuerda enviar los comentarios al grupo de trabajo y completar el documento. Para discusiones adicionales se podrán considerar comparaciones internacionales.</p>
Gravimetría	<p>Mezcla de gases</p> <p>El reporte se complementó con lo definido en ISO/TC 158, como se había acordado, y el documento fue discutido y aprobado por el CCQM. Para</p>

Método	Resultados presentados
Titulometría	<p>discusiones adicionales se podrán considerar comparaciones internacionales.</p> <p>No recibió sugerencias adicionales para el reporte presentado en 1997, el manuscrito fue publicado en la revista <i>Metrología</i>.</p>
Determinación de la depresión del punto de congelación	<p>Se presenta un reporte sobre Calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential scanning calorimetry) para la caracterización de la pureza, como complemento en la determinación de pureza de sustancias orgánicas por mediciones de depresión del punto de congelación usando calorimetría adiabática. El reporte contiene la descripción termodinámica del método, un esquema de la instrumentación, el procedimiento experimental, la incertidumbre y un ejemplo del escaneo paso a paso. Se menciona: que el comportamiento de la fusión o congelación de sustancias termodinámicamente estables son particularmente útiles en la determinación de la pureza porque no se requiere alguna suposición previa sobre la naturaleza de la impureza; que los materiales insolubles como el vidrio no afectan la temperatura de fusión y por tanto podrían no ser detectados; y que la formación de soluciones sólidas puede conducir a resultados erróneos. Para discusiones adicionales se podrán considerar comparaciones internacionales.</p> <p>Depresión del punto de congelación: método de la película fina</p> <p>Se presentan los cambios realizados al reporte del año pasado, uno de los materiales usados ya no se encuentra disponible en la cantidad requerida, para ambos métodos se enviarán comentarios para complementar los trabajos.</p>
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)	<p>El reporte cubre espectroscopia básica de RMN de onda continua de ^1H, espectroscopia de otros núcleos (ejemplo ^{13}C) y técnicas de transformada de Fourier. Se dan algunos ejemplos, y el tratamiento de la incertidumbre. Se propone al CCQM conducir un estudio sobre el uso de NMR para medición de cantidad de sustancia. Para discusiones adicionales se podrán considerar comparaciones internacionales.</p>

Tabla 5 Resultados de la evaluación de posibles métodos primarios, CCQM

Después de las discusiones que se tuvieron en el CCQM, al ver los resultados de los grupos de trabajo que estaban investigando los métodos que podrían ser

considerados como primarios para las mediciones de cantidad de sustancia, se planteó la necesidad de regresar a la definición de Método Primario, y realizar algunas modificaciones. Estos ajustes se discutieron durante varias sesiones del CCQM:

Durante la cuarta sesión del CCQM (CCQM, 1998) se precisó la definición de método primario:

Método primario de medición es un método que tiene las más altas cualidades metrológicas, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida, por lo que una declaración completa de la incertidumbre puede ser escrita en términos de las unidades del SI.

Un método primario directo, mide el valor de una incógnita sin referencia a un estándar de la misma cantidad.

Un método primario de proporción, mide el valor de la relación de una incógnita a un estándar de la misma cantidad; su funcionamiento debe estar completamente descrito por una ecuación de medición.

Nota 1: Un método primario directo puede ser usado para hacer una medida que es trazable al SI, sin el uso de un estándar externo de la misma cantidad (por ejemplo, gravimetría y Coulombimetría)

Nota 2: Una medida trazable al SI puede ser hecha usando un método primario de proporción en combinación con un estándar de la misma cantidad, que sea en sí mismo trazable al SI. Sin embargo, un método cuya operación no puede ser completamente descrita y entendida, no puede ser un método primario de proporción

Nota 3: Un método primario directo puede ser combinado con un método primario de proporción para producir una medida que conserve sus cualidades primarias (por ejemplo, IDMS con gravimetría)

Durante la quinta sesión del CCQM (CCQM, 1999) se discutió sobre la definición planteando varias propuestas, una de las cuales fue sobre la necesidad de aclarar la frase “*las más altas cualidades metrológicas*”; finalmente se acordó no realizar modificaciones adicionales a la definición de método primario.

Si bien los métodos primarios no son la única alternativa para caracterizar materiales de referencia certificados, estos métodos juegan un papel muy importante por:

- Tiene altas cualidades metrológicas,
- Permite una declaración completa de la incertidumbre y
- Lleva el resultado de medir directamente a las unidades del SI, sin el uso de otras referencias.

Ahora que se han aclarado los conceptos de; Materiales de Referencia, Materiales de Referencia Certificados y Métodos Primarios; volvamos a la trazabilidad metrológica en las medidas químicas. Donde los materiales de referencia certificados son los eslabones que permiten construir la cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, que sirven para relacionar el resultado de la medición hecha con la referencia establecida en el Sistema Internacional de Unidades, es decir, la unidad de cantidad de sustancia expresada en mol. Un esquema de la trazabilidad metrológica de las medidas químicas se presenta en la Figura 4 (Arce Osuna, 2014).

Construir la trazabilidad metrológica en las medidas químicas no resulta tan sencillo, pues generalmente se obtiene la medida de cantidad de sustancia a través de otras magnitudes como masa, corriente, volumen, entre otras. IUPAC (por sus siglas en ingles International Union of Pure and Applied Chemistry) documenta algunas de las razones de los problemas más frecuentes en la construcción de la trazabilidad metrológica de la cantidad de sustancia, las cuales se presentan en la Tabla 6 (IUPAC, 2011).

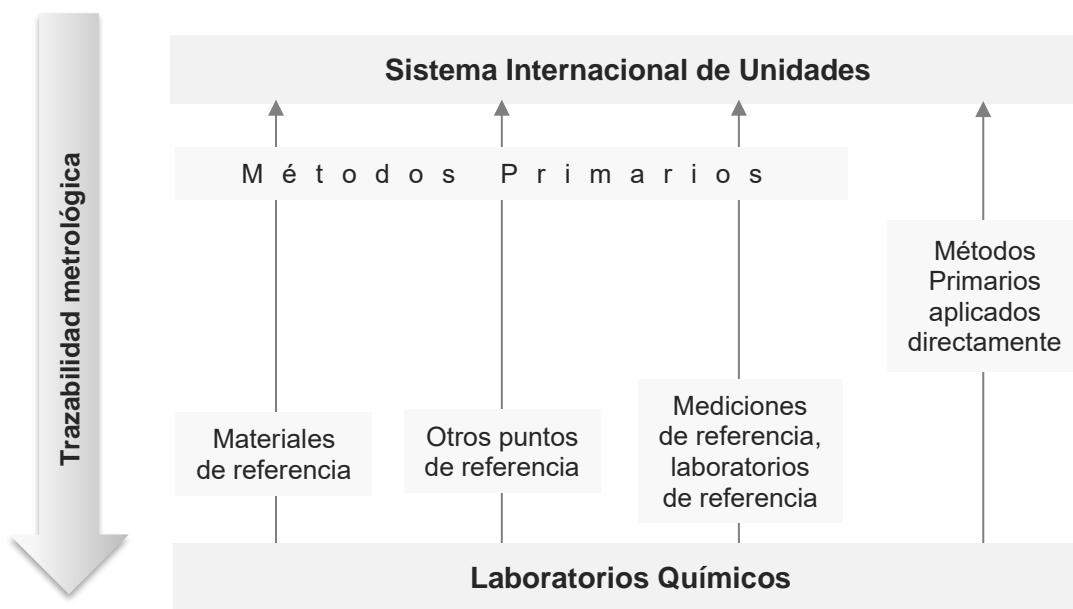


Figura 4 Trazabilidad metrológica en la unidad de cantidad de sustancia

Razones técnicas

Razones comunicacionales

Se encuentran disponibles una gran cantidad de métodos para el mismo proceso, con vías de calibración diferentes, las que con frecuencia dependen del instrumento.	Mala interpretación de la definición de trazabilidad metrológica.
Un gran número de combinaciones: mensurando - matriz – método, lo cual influye en el proceso de medición	Falta de conceptos adecuados, comúnmente entendidos y aceptados internacionalmente.
Falta de calibradores, métodos primarios o materiales de referencia, para establecer una cadena de trazabilidad metrológica completa	Terminología: VIM define los términos usados, pero en las comunicaciones a menudo no se usan con su significado exacto
Falta de ejemplos prácticos y claros de cadenas de trazabilidad metrológica completas en la medición química	La terminología metrológica actual (VIM) se adapta principalmente a las mediciones en física
La cantidad de sustancia se realiza en la práctica indirectamente usando otras cantidades: masa, corriente eléctrica, entre otras; lo que puede conllevar inconvenientes para aplicar las conversiones apropiadas	Carencia de la información adecuada en relación a la trazabilidad metrológica de las referencias que se encuentran disponibles comercialmente.
Definición incorrecta de la referencia indicada	

Tabla 6 Razones de la problemática en la trazabilidad metrológica en las medidas químicas

Todos los países afrontan estas problemáticas, en la siguiente sección se presentan algunos casos reales que evidencian la importancia de abordar estas problemáticas, y generar soluciones que permitan tener mediciones confiables.

Necesidades metroológicas en las medidas químicas

En el área de las medidas químicas, la implementación de patrones para validar métodos que permitan conocer la composición química de algunos materiales, llevó a que la química analítica sea fundamental para el desarrollo de la industria y la investigación de diferentes campos, con el desarrollo de los materiales de referencia; estos son ampliamente usados para ayudar a desarrollar métodos de prueba de alta precisión, para calibrar sistemas de medición utilizados en el control de calidad de la producción y, sobre todo, asegurar la confiabilidad de las medidas en la academia, el comercio y la industria. Su uso contribuye a la equidad y productividad en el comercio y la industria, así como a los avances del cuidado del medio ambiente y la salud.

El avance de la ciencia ha ido de la mano con el desarrollo de las medidas, magnitudes, unidades y métodos de medición. Para tener comparabilidad mundial en desarrollos científicos o tecnológicos, se debe mantener un mismo lenguaje y un sistema confiable de medidas, que permita reproducirlas con precisión y exactitud. En campos como la farmacéutica, la investigación o la industria química, esto es aún más riguroso; la variación en unos cuantos miligramos de un medicamento puede ocasionar inconvenientes médicos e incluso la muerte; o en el desarrollo de una investigación, mediciones incorrectas pueden repercutir en falsos positivos; esto refleja la importancia que tienen las medidas. Algunos ejemplos de la literatura acerca de la importancia de la metrología química se presentan a continuación:

Estados Unidos de América

En Estados Unidos, la necesidad de asegurar uniformidad en la calidad en la industria del acero, generó el desarrollo de los primeros patrones por parte de el National Bureau of Standards, hoy conocido como National Institute of Standards

and Technology (NIST), quien en 1905 recibió la solicitud de la American Foundrymen's Association, de ayudarlo a resolver su problema de estandarización en la calidad de sus materiales, tras lo cual nacieron siete Materiales de Referencia, cuatro de ellos fueron de hierro fundido, y uno de estos aún se comercializa. Posterior a esto, más industrias hicieron solicitudes similares al NIST. En 1911 se desarrollaron 25 Materiales de Referencia a solicitud de la American Steel Manufacturers y la American Chemical Society. Con este tipo de desarrollos, y el uso de los Materiales de Referencia, se contribuye a la solidez de la economía, el desarrollo de la industria y el bienestar de los consumidores.

Antes de la primera guerra mundial, Alemania era el proveedor de Estados Unidos de azúcar estándar usada para la estandarización de sacarímetros, medir el contenido de calor de los combustibles y diferenciar las bacterias en los laboratorios médicos; al estallar la guerra, se pierde el proveedor, y las patentes Alemanas no eran reproducibles, y se tuvo que desarrollar toda la investigación para obtener azúcar estándar, y con esto se dio inicio a una nueva industria de Materiales de Referencia en los Estados Unidos.

Durante la segunda guerra mundial, el National Bureau of Standards, como laboratorio primario de los Estados Unidos, contribuyó al proyecto Manhattan (proyecto que creó la bomba atómica) con estudios sobre el Uranio, y fueron pioneros en estudios de separación de isotopos de Uranio. Terminada la guerra, desarrolló Materiales de Referencia de las composiciones isotópicas del uranio y materiales de plutonio.

Después de la guerra hubo grandes avances en física nuclear, electrónica y polímeros, y con ellos desarrollo de nuevos materiales de referencia. Para 1951 se trabajaba principalmente en patrones de: análisis químico espectrográfico, de calorimetría en mezclas de hidrocarburos y de materias primas como metales, minerales, cerámicos entre otros. Posteriormente se desarrollaron materiales para caracterizar el color y determinar propiedades físicas como el pH, punto de fusión y radioactividad.

Entre las décadas de 1950 y 1960 se vio una aceleración mayor en el desarrollo de materiales de referencia, y surge la necesidad de transferir su producción a otras entidades que tengan la competencia; por ejemplo, fue durante este periodo que el extenso proyecto de mezclas de hidrocarburos se transfirió al American Petroleum Institute (API).

La década entre 1969 y 1979 fue la más productiva en cuanto al número y tipo de materiales de referencia desarrollados por el National Bureau of Standards, este crecimiento ocurrió en áreas como acero y fabricación de sus aleaciones, metales no ferrosos y sus aleaciones, productos químicos de alta pureza, materiales para el cuidado del medio ambiente, minerales, actividad iónica, conductividad térmica y radioactividad. Durante los 10 años siguientes, 1979 a 1989, los desarrollos se centraron fundamentalmente en áreas medio ambientales y clínicas. La década de los 90 vio el desarrollo de técnicas instrumentales que conllevó un cambio en los tipos de materiales de referencia de alta tecnología, en aplicaciones tales como biotecnología y semi conductores. (Gills, y otros, 2001).

Europa

Durante la puesta en marcha del proyecto Metro Trade en la Unión Europea, se presentaron barreras en el comercio y disputas comerciales entre los países miembros, por falta de claridad en la definición de los procedimientos y tolerancias asociadas a las incertidumbres en las medidas; específicamente, cuando la medida de la incertidumbre es de magnitud similar al valor medido. Dos ejemplos reales son:

Cadmio en plástico

En 1985, Suecia legisló para prohibir el uso de cadmio en el tratamiento de superficies ya sea como estabilizador o como pigmento, por el riesgo que representa para la salud y el medio ambiente. La gran dificultad para cumplir con esta legislación fue que, según el método que se elija, se tienen diferentes límites de detección, lo que genera una gran dificultad para establecer los límites permitidos y

así cumplir la legislación. Por lo cual la legislación ha tenido que irse modificando en la medida que mejoran los métodos de análisis y el desarrollo de materiales de referencia, que sirvan para especificar los límites permitidos según el uso de los productos.

No fue posible cumplir con la legislación de manera rigurosa, al no existir métodos lo suficientemente confiables para garantizar la no presencia de este elemento; además, el cadmio es más común de lo que se creía, por lo tanto, debieron emprender la tarea de definir límites máximos, partiendo de los límites de detección de los métodos disponibles para tal fin, y de la concentración natural del elemento.

Cloranfenicol en camarones

En el momento de implementar en la Unión Europea el Tratado del Metro, se identificó un cargamento de camarones proveniente de China; al llegar a España se usó HPLC para detectar la presencia de antibióticos, y al obtener un resultado negativo fue aceptado el cargamento de camarones. Otra carga del mismo lote de camarones llegó a Países Bajos, allí se usó LC/MS, detectando una baja presencia de Cloranfenicol y los camarones fueron rechazados. Para garantizar la presencia o ausencia de trazas de antibióticos en productos alimenticios, se debe realizar una cuidadosa evaluación de la incertidumbre, pues el resultado se encuentra muy cercano al límite de detección, por lo que los resultados pueden variar dependiendo de la técnica, el equipo de medición, el analista, y llegar a obtenerse resultados diferentes para la misma muestra; para esto es muy importante contar con materiales de referencia que sirvan para tener confiabilidad en las medidas. (Källgen, Magnusson, Pendrill, Lauwaars, & Taylor, 2003).

Así como estos existen, muchos ejemplos de la necesidad de tener medidas químicas de mayor exactitud y precisión, las cuales puedan ser trazables y con una estimación de incertidumbre confiable. Por lo tanto, la prioridad es desarrollar métodos lo suficientemente robustos para obtener medidas más cercanas del valor verdadero, de los cuales se conozcan claramente sus principios para evaluar y cuantificar todas las fuentes de incertidumbre, y que permitan caracterizar

materiales para llevar a cabo comparaciones, con la finalidad de establecer la trazabilidad metrológica en las medidas.

México

En México, la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión, 2012), estableció la creación del Centro Nacional de Metrología (CENAM) como organismo de alto nivel técnico. En la ley se describen las funciones que se le dieron al CENAM:

- Fungir como laboratorio primario del Sistema Nacional de Calibración;
- Conservar el patrón nacional correspondiente a cada magnitud, salvo que su conservación sea más conveniente en otra institución;
- Proporcionar servicios de calibración a los patrones de medición de los laboratorios, centros de investigación o a la industria, cuando así se solicite, así como expedir los certificados correspondientes;
- Promover y realizar actividades de investigación y desarrollo tecnológico en los diferentes campos de la metrología, así como coadyuvar a la formación de recursos humanos para el mismo objetivo;
- **Asesorar a los sectores industriales, técnicos y científicos, en relación con los problemas de medición y certificar materiales patrón de referencia;**
- Participar en el intercambio de desarrollo metrológico con organismos nacionales e internacionales, y en la intercomparación de los patrones de medida;
- Realizar peritajes de tercería y dictaminar sobre la capacidad técnica de calibración o de medición de los laboratorios, a solicitud de parte o de la Secretaría de Economía dentro de los comités de evaluación para la acreditación;
- Organizar y participar, en su caso, en congresos, seminarios, conferencias, cursos, o en cualquier otro tipo de eventos relacionados con la metrología;

- **Celebrar convenios con instituciones de investigación que tengan capacidad para desarrollar patrones primarios o instrumentos de alta precisión, así como instituciones educativas que puedan ofrecer especializaciones en materia de metrología;**
- Celebrar convenios de colaboración e investigación metrológica con instituciones, organismos y empresas tanto nacionales como extranjeras; y
- Las demás que se requieran para su funcionamiento.

Como queda claro, dentro de las funciones dadas al CENAM está certificar materiales de referencia; dada la gran demanda que tiene el país de estos materiales, el CENAM por sí solo no se da abasto para la producción de todos los que se requieren, por lo que diseñó una estrategia para trabajar conjuntamente con la empresa privada y pública, para así aumentar su capacidad de respuesta a esta problemática. En la Tabla 7 (Mitani Nakanishi & Echeverría Villagómez, 2006) se resume la estructura que implementa el CENAM para clasificar y abastecer de MR al país.

MRC	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales de Referencia Certificados: Creados y certificados por Institutos Nacionales de Metrología (INM). Bajo los lineamientos del Arreglo de Reconocimiento Mutuo, el cual incluye comparaciones internacionales, evaluación de competencia técnica (Guía ISO serie 30) y sistema de calidad (ISO 17025), y aval de la Organización Regional de Metrología.
MRTC	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales de Referencia Trazables Certificados: Producidos por empresas acreditadas por la EMA en las Guías de la serie 30 de ISO (ahora ISO 17034) y la norma ISO 17025 y que además alcancen la certificación dada por el CENAM para tal fin. El certificado del valor declarado lo da el CENAM, por lo tanto, de calidad metrológica semejante a MRC.
MCC o MRT	<ul style="list-style-type: none"> • Material de referencia para control de calidad o Material de referencia trazable: Son producidos por una empresa con la capacidad técnica para el cumplimiento de la Guía ISO 34 y la norma ISO 17025, para lo cual el productor debe usar un MR de jerarquía superior para garantizar su trazabilidad metrológica al SI.
M	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales de uso y consumo: Son los materiales de uso general que no pueden ser usados como referencia, pero su calidad y especificaciones dependen del uso de un MR de jerarquía superior.

Tabla 7. Esquema usado por el CENAM para MR.

El modelo propuesto por el CENAM se estudia con más detalle en el capítulo V. Implementar métodos de alta calidad metrológica, como los considerados métodos primarios, permite tener caracterizaciones más precisas de estos materiales, y desarrollar una infraestructura metrológica para las medidas de cantidad de sustancia confiables y robustas. Por lo cual se presentan con mayor detalle los métodos primarios en el siguiente capítulo.

CAPITULO III MÉTODOS PRIMARIOS

Dilución de isótopos con espectrometría de masas (IDMS, Isotope Dilution with Mass Spectrometry)

Para conocer más sobre IDMS y sus características metrológicas estudiaremos el artículo publicado por el doctor P. De Bièvre, responsable del grupo de trabajo del CCQM encargado de este método, "Basic equations and uncertainties in isotope-dilution mass spectrometry for traceability to SI of values obtained by this primary method" (Bièvre & Peiser, 1997).

Sea

$c(E, X)$, el contenido del elemento E en X

$n(E, X)$, la cantidad de sustancia del elemento E en X

$f(^1E, X) = \frac{n(^1E, X)}{n(E, X)}$, la abundancia del isótopo 1E en relación con el elemento E.

La relación de abundancia y su incertidumbre en fuentes normales de elementos estables es publicada por la Commission of Atomic Weights and Isotope Abundances (CAWIA) de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

El método IDMS usa un material de referencia que contenga el elemento E, pero enriquecido en el isótopo 2E , es decir, con una relación de abundancia anormal a como se encuentra naturalmente, pero conocida, este material se denomina Y o "*spike*". La Figura 5 presenta un esquema de la composición isotópica del material de estudio X y del material de referencia enriquecido Y.

El agotamiento artificial de 1E en Y permite la medición de la concentración de E en X aplicando IDMS. Para lo cual se debe mezclar cantidades conocidas, $m(X)$ y $m(Y)$, de los materiales X y Y, respectivamente, resultando una mezcla B.

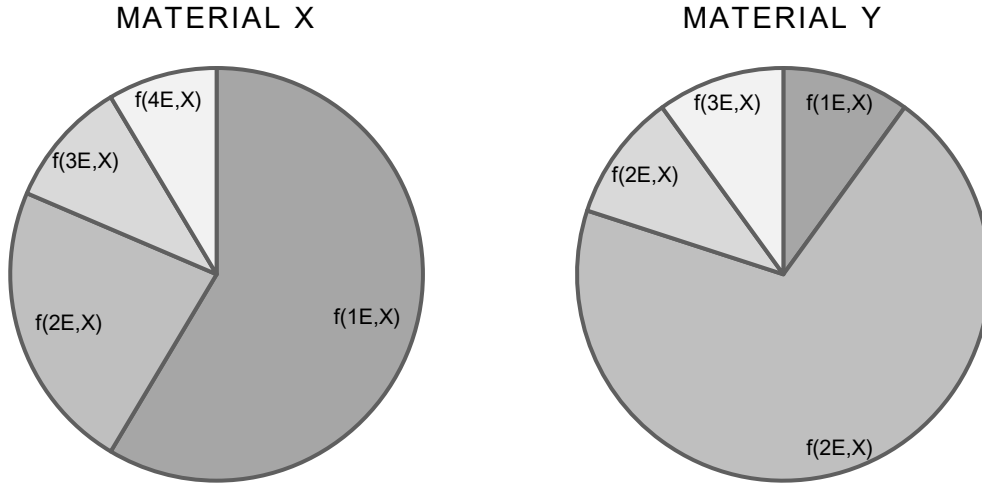


Figura 5 Representación de la composición isotópica del material X y Y

Considerando las relaciones isotópicas en los tres materiales X, Y y B se tiene:

$$R(X) = \frac{c(^1E, X)}{c(^2E, X)} \quad (1)$$

$$R(Y) = \frac{c(^1E, Y)}{c(^2E, Y)} \quad (2)$$

$$R(B) = \frac{c(^1E, B)}{c(^2E, B)} \quad (3)$$

$R(B)$ puede ser escrita en términos de los dos componentes de la mezcla X y Y:

$$R(B) = \frac{n(^1E, B)}{n(^2E, B)} = \frac{n(^1E, X) + n(^1E, Y)}{n(^2E, X) + n(^2E, Y)} \quad (4)$$

$$\text{Si, } c(^iE, Z) = \frac{n(^iE, Z)}{m(Z)} \quad (5)$$

$$R(B) = \frac{m(X) c(^1E, X) + m(Y) c(^1E, Y)}{m(X) c(^2E, X) + m(Y) c(^2E, Y)} \quad (6)$$

Reemplazando (1) y (2) en (6):

$$R(B) = \frac{m(X) R(X) c(^2E, X) + m(Y) R(Y) c(^2E, Y)}{m(X) c(^2E, X) + m(Y) c(^2E, Y)} \quad (7)$$

Simplificando la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{m(X) c(^2E, X)}{m(Y) c(^2E, Y)} = \frac{R(B) - R(Y)}{R(X) - R(B)} \quad (8)$$

La abundancia del 2E es conocida

$$f({}^2E, X) = \frac{n({}^2E, X)}{n(E, X)} = \frac{m(X) c({}^2E, X)}{m(X) c(E, X)} = \frac{c({}^2E, X)}{c(E, X)} \quad (9)$$

Reemplazando la ecuación (9) en la (8)

$$\frac{m(X) f({}^2E, X) c(E, X)}{m(Y) c({}^2E, Y)} = \frac{R(B) - R(Y)}{R(X) - R(B)} \quad (10)$$

Despejando $c(E, X)$

$$c(E, X) = \frac{R(B) - R(Y)}{R(X) - R(B)} \frac{m(Y) c({}^2E, Y)}{m(X) f({}^2E, X)} \quad (11)$$

Todos los valores de la derecha son conocidos:

- $c({}^2E, Y)$ es la concentración del isotopo 2E en el material de referencia enriquecido
- $f({}^2E, X)$ Es la abundancia del isotopo 2E reportado por la IUPAC
- $R(B), R(X), R(Y)$ Son valores medidos por IDMS
- $m(Y), m(X)$ son las masas de los materiales X y Y medidos con alta precisión

Es necesario tener en cuenta que ni la pureza de los materiales X y Y, ni la abundancia de isotopos de E diferentes a 1E y 2E , incluso si estuvieran presentes, están siendo consideradas en la medición por IDMS.

Una característica importante de la espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS, Isotope-ratio mass spectrometry) es que, dentro de una serie de mediciones, se obtienen incertidumbres más bajas al medir la relación de relaciones isotópicas de cantidad de sustancia, que medir cada una de manera independiente. Las fuentes de incertidumbre de este método son:

- Las mediciones de masa
- Dos diferencias de relaciones espectrométricas de masas obtenidas en una misma serie de medidas
- La concentración del isotopo mayor en el material Y, reportada en el certificado

- La reportada para la abundancia del isótopo 2E por la IUPAC

Es importante resaltar que la incertidumbre relativa de $c({}^1E, Y)$ no está involucrada. Por lo tanto, el método IDMS puede y casi invariablemente lo hace, alcanza incertidumbres relativas más pequeñas para $c(E, X)$ que para el valor dado para $c({}^1E, Y)$.

El valor de $R(x)$ se encuentra reportado en la literatura para una composición isotópica normal; sin embargo, es conveniente realizar la medición pues favorece obtener incertidumbres menores, además el valor medido de $R(X)$ permite validar el método al compararlo con el valor reportado. Si se presentara un error sistemático en las mediciones de R , este se cancelaría por la fracción conformada por los diferentes valores de R en el modelo matemático.

Es común que en el material Y este muy agotado el isótopo 1E , es decir:

$$c({}^1E, Y) \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad R(Y) \rightarrow 0$$

Por lo tanto, la ecuación 11 se puede simplificar:

$$c(E, X) = \frac{R(B)/R(X) \cdot m(Y) \cdot c({}^2E, Y)}{1 - R(B)/R(X) \cdot m(X) \cdot f({}^2E, X)} \quad (12)$$

En el año 1997 se considera la IDMS con el potencial de obtener las incertidumbres más pequeñas alcanzables bien sea para mediciones analíticas directamente o para la certificación de materiales de referencia, incluidos aquellos con composición isotópica anormal. Considerándolo un método apropiado para mediciones de cantidad de sustancia, especialmente cuando se cuenta con poca muestra o en concentraciones bajas; otra ventaja atribuible al método es que se elimina la incertidumbre de la conversión de masa a cantidad de sustancia.

Las ecuaciones propuestas para el método no contienen factores de corrección empíricos, ni incluyen una función desconocida con un efecto significativo sobre la cantidad que se desea medir, por lo que IDMS tiene las características necesarias para considerarse un método primario.

Coulombimetría

Partiendo de la definición, se refiere al método de medida de la cantidad de electricidad necesaria para convertir cuantitativamente una sustancia en otra mediante electrólisis (Costa, 2005).

Con la Coulombimetría se tienen mediciones de alta precisión y exactitud, de forma independiente del peso molecular de las entidades en la muestra, el mayor inconveniente del método es la baja selectividad. La Coulombimetría es especialmente apropiado para determinar sustancias puras usadas como estándar en otros métodos. Se considera un método de alta calidad metrológica pues se conoce a profundidad el proceso de medición, estableciendo todas las fuentes de incertidumbre en términos de unidades del SI, lo que da a este método los atributos requeridos para ser considerado con el potencial de ser un método primario.

Este método se basa en la directa o indirecta transformación electroquímica de una sustancia, según la ley de Faraday:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{\int I dt}{zF} \quad (1)$$

Donde,

n es la cantidad de sustancia,

Q es la carga eléctrica,

I es la corriente eléctrica,

t es el tiempo de la electrólisis,

z es el número de carga de la reacción y

F es la constante de Faraday.

Dos modelos son los más usuales para describir el comportamiento de la corriente eléctrica con el tiempo:

A potencial constante, en el cual la corriente eléctrica decrece exponencialmente con el tiempo, se usa para determinar elementos como metales preciosos o elementos actínidos en solución, para los cuales tiene alta selectividad. Es usual en

detectores para cromatografía, pues al combinar las técnicas se resuelve el problema de baja selectividad.

A corriente constante, con este modelo se obtienen resultados con bajas incertidumbres y es ampliamente utilizado en los Institutos Nacionales de Metrología para la certificación de materiales de referencia.

Procedimiento

En la Coulombimetría a corriente constante, la carga es agregada en tres etapas:

1. Titulación inicial o pre titulación, se agrega una cantidad pequeña del analito “spike”, y se aplican pequeños incrementos de carga baja hasta localizar el primer punto final para el analito “spike” agregado. De esta manera se elimina el efecto de las impurezas del electrodo de trabajo.
2. Se agrega la muestra, es este paso la mayor parte de la carga requerida es agregada a alta corriente en un solo paso, de esta manera se da la titulación principal. También se usa la regeneración del titulante, introduciendo la muestra después de que se haya generado previamente una fracción similar del titulante.
3. Se determina el punto final para la titulación de la muestra, la titulación final se realiza de la misma manera que la inicial, paso 1.

Por la ley de Faraday, la carga consumida entre los dos puntos finales de titulación es equivalente a la cantidad de sustancia de la muestra. La corriente generalmente se mide como la caída de voltaje a través de una resistencia estándar, teniendo la siguiente ecuación (Máreássy, Pratt, & Spitzer, 2009):

$$n = \frac{1}{zFm} \left(\frac{E_1}{R_1} (t_1 - corr_1) + \frac{E_{main}}{R_{main}} t_{main} + \frac{E_2}{R_2} (t_2 - corr_2) \right) \quad (2)$$

Donde,

n es la cantidad de sustancia del analito en la muestra,

m es la masa de la muestra,

t_1 es el tiempo en la titulación inicial (esta cantidad tiene en cuenta la carga necesariamente añadida después del punto final en el curso de su determinación),
 t_{main} es el tiempo de la titulación principal,
 t_2 es el tiempo en la titulación final hasta alcanzar el punto final,
 R_1 y R_{main} son las resistencias estándar para las mediciones de baja y alta corriente, si solo se usa un resistor R_1 es igual a R_{main} ,
 E_1 es la caída de voltaje a través de R_1 durante la titulación inicial,
 E_{main} es la caída de voltaje a través de R_{main} durante la titulación principal,
 E_2 es la caída de voltaje a través de R_1 durante la titulación final y
 $corr_1$ y $corr_2$ son correcciones.

En el modelo matemático se relacionan unidades independientes de la unidad de cantidad de sustancia, que es la que se está determinando. Esto permite evaluar todas las contribuciones a la incertidumbre de medida y determinar la cantidad de sustancia de un analito presente en una muestra, sin usar el peso atómico o molecular o un estándar de la unidad medida. Aunque este método es poco selectivo por lo que se disminuye su campo de aplicación.

La Figura 6 presenta un esquema del equipo usado para determinar el contenido de agua en una muestra conocido como coulombimetro Karl Fischer.

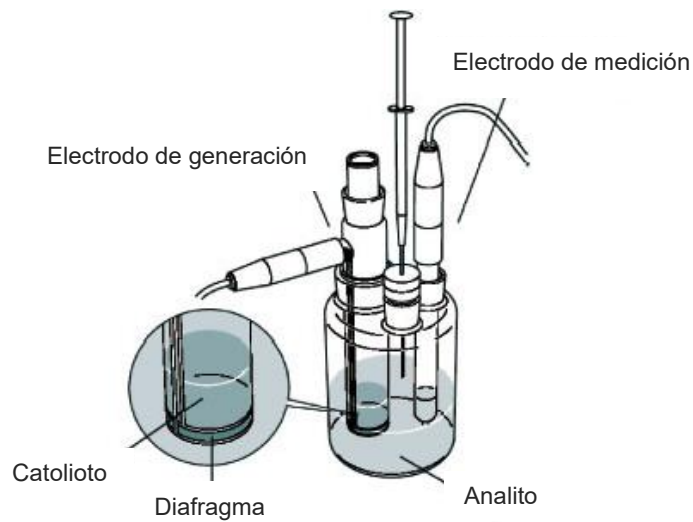


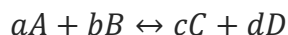
Figura 6: Coulombimetro Karl Fischer para la cuantificación de agua en una muestra

Titulometría

Para la medición de la cantidad de sustancia, se requiere la reacción de un reactivo o titulante con una cantidad desconocida de un analito, según una reacción química bien conocida; normalmente ocurre en solución acuosa, aunque en algunos casos se presenta una precipitación, que corresponde al método gravimétrico que se describe en la siguiente sección. Es esencial contar con un método para detectar el punto estequiométrico, donde el analito es equivalente al titulante; en muchos casos se utilizan indicadores que reaccionan con el analito o el titulante para producir un cambio de color cuando se completa la reacción química, en otros casos el punto final se puede identificar por mediciones instrumentales y de esta manera se reduce la incertidumbre.

La coulombimetría también es conocida como titulación coulombimétrica, el titulante es generado electroquímicamente y la cantidad de sustancia es calculada a partir de la corriente y el tiempo de reacción usando la ley de Faraday, como se describe en la sección anterior.

Para la reacción general:



Donde a son las moles de la sustancia A (estándar) que reaccionan con b moles de la sustancia B , la ecuación general para medir la cantidad de sustancia de B es:

$$n_B = \frac{bm_A}{aM_A} \quad (1)$$

Donde,

n_B son las moles de la sustancia B ,

m_A es la masa del estándar A y

M_A es el peso molecular del estándar A .

En la mayoría de los casos se usan medidas de volumen, transformándose la ecuación:

$$n_B = \frac{bm'_A V_A}{aM_A} 1000 \quad (2)$$

Donde,

m'_A es la masa del estándar A en un dm^3 de solución estándar y

V_A es el volumen de la solución estándar de A en cm^3 requeridos para reaccionar con n_B moles de B

Conociendo n_B se puede calcular la cantidad de sustancia de B en la muestra original en unidades del SI, moles/kilogramo. En principio la titulación puede ser considerada completamente descrita y entendida; sin embargo, en la práctica esto puede depender del control de las interferencias.

En este método existen diferentes variaciones que se pueden agrupar en:

- Reacciones ácido-base
- Reacciones de oxidación-reducción
- Reacciones de precipitación, método gravimétrico
- Reacciones complejométricas o complejométricas

La titulometría ha sido usada por más de 100 años y normalmente no requiere equipos costosos. Aunque es más preciso cuando se usa para mediciones de sustancias puras, pero también es aplicado para identificar hasta trazas. Las mediciones son rápidas y el proceso es fácilmente automatizado. Este método se ajusta de manera satisfactoria a las características requeridas para considerarse un método primario y es ampliamente usado para validar otros métodos.

En el proceso se pueden tener interferencias, estas se pueden eliminar por alguno de los siguientes métodos:

- Precipitación selectiva de la interferencia o del analito
- Uso de agentes complejos de enmascaramiento para que reaccionen con la interferencia
- Oxidación o reducción selectiva para cambiar la naturaleza química de la interferencia

- Extracción con solvente
- Intercambio iónico y separación cromatográfica

Un resumen de las fuentes de incertidumbre se presenta en la Tabla 8 (King, 1997).

Fuente	Comentario
Definición del analito	Isotópico, estequiométrico y variación isométrica
Peso molecular o atómico	Pequeña contribución
Disolución incompleta	-
Separación incompleta del analito	-
Contaminación	Por el analito o interferencia
Descomposición	Del analito o sustancia(s) matriz que provoquen interferencia
Interferencia	Supresión, enriquecimiento y reacciones competitivas
Pureza del estándar	-
Medición de la masa	-
Medición del volumen	Solución, alícuotas, titulación
Efecto de la temperatura	Efecto en el volumen, velocidad de reacción y equilibrio químico
Punto final de detección	Reacción completa, coincidencia del punto final con el punto estequiométrico, suministro del titulante
Coefficiente de actividad	Efectos de concentración
Corriente y otras cantidades eléctricas	Para titulación electroquímica

Tabla 8 Fuentes de incertidumbre en titulometría

La titulometría tiene una amplia aplicación para la medición de cantidad de sustancias y tiene el potencial de ser considerado un método primario, para lo cual es necesario considerar y controlar cuidadosamente las interferencias y todos los parámetros experimentales

Gravimetría

El método gravimétrico fue dividido en dos campos según el CCQM, el primero hace referencia mezcla de gases y el segundo el análisis gravimétrico.

Mezcla de gases

Es el método usado para generar mezclas homogéneas de referencia, partiendo de sustancias puras conocidas, pesando las cantidades deseadas de manera controlada.

Análisis gravimétrico

En este método se genera por medio de una reacción química una entidad química pura e insoluble, de tal forma que se pueda separar y conocer su peso, para esto es necesario que exista una relación estequiométrica entre la entidad química que se está determinando y la insoluble generada por la reacción, para así poder calcular la cantidad de sustancia del analito de interés presente en la muestra. La ecuación que describe este método es muy simple:

$$an_d = bn_w \quad (1)$$

Donde,

n_d es la cantidad de sustancia de la entidad química que está siendo determinada, puede ser un elemento como Al, un ion como Ca^{+2} , un radical como SO_4^{-2} o un compuesto NH_3 ,

n_w es la cantidad de sustancia de la entidad química insoluble que está siendo pesada y puede tratarse de: un gas desprendido de una solución por efecto de la temperatura, un residuo sólido no volátil de una volatilización o una ignición o como ocurre en la mayoría de los casos, un precipitado formado a partir de una solución acuosa y

a , b son enteros que definen la relación estequiométrica entre la entidad química elemental que se determina y el compuesto o elemento insoluble que se pesa.

La reacción además de ser estequiométrica, debe llevarse en un solo sentido, es decir, no debe tener reacciones secundarias diferentes a la esperada, debe proceder tan completa como sea posible en la dirección del precipitado, asimismo la solubilidad del precipitado debe ser muy pequeña. Este método no lleva directamente a la unidad de cantidad de sustancia, pues lo que se determina es la

masa de la entidad química insoluble y está debe ser dividida por su peso molecular para convertirla en cantidad de sustancia, transformándose la ecuación (1) en:

$$\frac{am_d}{\dot{M}_d} = \frac{bm_w}{\dot{M}_w} \quad (2)$$

Donde,

m_d es la masa de la entidad química que está siendo determinada,

m_w es la masa de la entidad química insoluble que está siendo pesada,

\dot{M}_d es el peso molecular de la entidad química que está siendo determinada y

\dot{M}_w es el peso molecular de la entidad química insoluble que está siendo pesada

Despejando m_d de (2)

$$m_d = \frac{b\dot{M}_d}{a\dot{M}_w} m_w \quad (3)$$

$$m_d = f m_w \quad (4)$$

Donde

$$f = \frac{b\dot{M}_d}{a\dot{M}_w} \quad (5)$$

f es conocido como el factor gravimétrico

Los errores sistemáticos de este método se resumen en dos declaraciones:

- Toda sustancia separada por formación de una fase sólida, tiende a retener dentro o sobre ella algo de la sustancia de la cual proviene. Sin embargo, se puede tener una idea de la magnitud de este error analizando el precipitado con técnicas instrumentales específicas según el caso, y de esta manera conocer que impurezas están presentes y en qué proporción
- Todo líquido tiende a disolver algo de cualquier otra fase, con la cual entren en contacto, sea sólida líquida o gaseosa. Este error también es posible corregirse, verificando en el filtrado la presencia de precipitado disuelto,

ningún precipitado es completamente insoluble, pero es posible analizar el filtrado con métodos instrumentales que permitan determinar la cantidad de precipitado disuelto (Beck II, 1997)

El reactivo precipitante ideal para un análisis gravimétrico debe reaccionar solo y exclusivamente con el analito de interés para producir un sólido, tal que:

- Posea solubilidad lo suficientemente baja para que las pérdidas sean despreciables
- Sea fácilmente filtrable y lavable hasta que esté libre de contaminantes
- No reaccione con los constituyentes de la atmósfera
- Presente composición conocida después de secar o calcinar

Se hace difícil reunir estos requerimientos, pocos reactivos son lo suficientemente selectivos como se quisiera para este proceso, es por eso que se debe conocer minuciosamente la composición de la matriz para poder identificar y eliminar posibles interferencias. Además de conocer el mecanismo de reacción para elegir las condiciones que más favorezcan la formación adecuada del precipitado. Algunos ejemplos de reacciones de precipitación se presentan en la Tabla 9

Precipitante	Reactivo	Reacción	Precipitado
OH^-	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetilo	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato de etilo	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato de dimetilo	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
S^{2-}	Tiocetamida	$\text{CH}_3\text{S} \text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Sb, Mo, Cu, Cd

Tabla 9: Posibles reacciones de precipitación

Una condición importante para que un método se considere primario es conocer completamente las fuentes de incertidumbre, para el caso de análisis gravimétrico las principales provienen de:

- La separación química debido a que: parte de la sustancia que se desea pesar se pierde en el filtrado por efecto de la solubilidad del precipitado en la solución de la cual proviene, el precipitado contiene impurezas ocasionadas por oclusiones o coprecipitaciones, o la volatilización debido a la formación de compuestos volátiles que contienen el elemento de interés. Aunque estas desviaciones del comportamiento ideal suelen ser pequeñas, se pueden corregir implementando métodos instrumentales adecuados según la necesidad de la reacción
- La estequiometría, la reacción podría ocurrir de manera inesperada, por lo que es importante tener certeza de como ocurre la reacción, y así mantener las condiciones apropiadas para que se lleve a cabo la formación del precipitado según lo esperado
- La determinación del peso, tanto de la muestra inicial como del compuesto precipitado, las fuentes de incertidumbre se conocen y controlan usando una balanza apropiada y calibrada
- El factor f , usualmente se conoce con bastante precisión, solo para casos como el plomo, donde la composición isotópica varía considerablemente, de acuerdo a el origen del material, la incertidumbre puede ser considerable
- Errores aleatorios en la ejecución del ensayo que pueden ocasionar pérdidas por salpicaduras, derrames o contaminación de la muestra

Si el método se desarrolla de manera cuidadosa y adecuada se pueden esperar incertidumbres combinadas estándar relativas del orden de 10^{-3} o 10^{-4} (Richter, 1997) por lo cual se considera con características suficientes que lo califica como método primario para medidas de cantidad de sustancia.

Todo este sistema de trazabilidad metrológica para las medidas químicas, se definió al identificar las falencias que tenían en cuanto homogenización de criterios en investigaciones y la falta de congruencia entre la metrología y la química. Se ha incrementado notablemente la necesidad de la trazabilidad metrológica al SI de las medidas químicas; las presiones comerciales y los consumidores demandan mayor confiabilidad en las medidas, en especial en campos como seguridad ambiental, comercio internacional, salud, seguridad humana, medicina forense, investigación de materiales avanzados, energía y comparabilidad internacional de medicamentos. La trazabilidad metrológica presenta beneficios económicos para la industria en la medida que elimina obstáculos técnicos al comercio, evitando mediciones dobles al tener un respaldo en el resultado de medir.

CAPITULO IV APLICACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Después de conocer los conceptos fundamentales y las bases de los métodos primarios para la unidad de cantidad de sustancia, se presenta un ejemplo de aplicación del método primario de análisis gravimétrico para determinar el contenido de cloruros en alimentos; estableciendo el modelo matemáticas para desarrollar el cálculo de incertidumbre en la medición, acompañado de la carta de trazabilidad metrológica que muestre la dependencia con las unidades del Sistema Internacional de Unidades y así poder ser usado como material de referencia.

La trazabilidad metrológica es analizada teniendo en cuenta las modificaciones recientes del Sistema Internacional de Unidades y la incertidumbre de acuerdo a modelo sugerido en la *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica* (EMA / CENAM, 2018) y *Cuantificación de la Incertidumbre en las Medidas Analíticas* (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement) de EURACHEM (EURACHEM / CITAC, 2012), esto nos da la oportunidad de usar la incertidumbre como parámetro de calidad en la mejora continua tanto como un laboratorio que acreditara su prueba como un productor de materiales de referencia.

En este ejemplo el objetivo es evaluar las cualidades metrológicas del método gravimétrico, para determinar la cantidad de cloruro de sodio en alimentos. Sin embargo, primero analizaremos los métodos disponibles en la normativa mexicana. La Tabla 10 presenta las normas mexicanas que son usadas para cuantificar el ion cloruro en alimentos, y algunos laboratorios de ensayo acreditados en ISO/IEC 17025 y que implementan este método.

De esta tabla podemos ver que casi todos los métodos propuestos se basan en la formación de nitrato de plata e involucran una titulación; si estos métodos se realizan con alta calidad metrológica podrían considerarse como primarios, y obtener por medio de ellos materiales de referencia primarios. Con excepción del presentado en la NMX-F-623-NORMEX-2014 que usa el método potenciométrico para determinar el punto

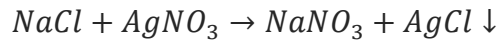
final, el cual requiere un electrodo de referencia y por lo tanto no se puede considerar como método primario.

Norma	Método	Laboratorios acreditados
NMX-F-360-NORMEX-2012 Alimentos - Determinación del contenido de cloruros - método Volhard - método de ensayo (prueba)	Titulometría, método Volhard: se precipita AgCl al añadir un exceso de AgNO ₃ con respecto a la cantidad de Cl ⁻ presente. El exceso de Ag ⁺ se valora por retroceso con solución de tiocianato de potasio o amonio y sulfato férrico como indicador	Análisis Técnicos, S.A. de C.V. Centro de Control Total de Calidades del Bajío, S.A. de C.V. Laboratorio Fermi, S.A. de C.V.
NMX-F-532-1992 Alimentos - determinación de cloruros en agua - método de prueba	Titulometría, método de Mohr, titulación con AgNO ₃ usando indicador de cromato de potasio	Análisis Técnicos, S.A. de C.V. Universidad Autónoma del Estado de México
NMX-F-623-NORMEX-2014 Alimentos - determinación del contenido de cloruros - método potenciométrico método de prueba	Método potenciométrico	Alimentos Finos de Occidente, S.A. de C.V. Sigma Alimentos Congelados S.A. de C.V. Sigma Alimentos Centro S.A. de C.V. Sigma Alimentos Noreste S.A. de C.V. Chihuahua Sigma Alimentos Noreste S.A. de C.V. Nuevo León
NMX-F-150-S-1981 Alimentos para humanos determinación de cloruro de sodio en salmueras	Titulometría, método de Mohr, titulación con AgNO ₃ usando indicador de cromato de potasio	-
NMX-F-328-S-1981 Alimentos para humanos - Determinación de cloruro de sodio en margarina	Titulometría, método de Mohr, titulación con AgNO ₃ usando indicador de cromato de potasio	-

Tabla 10 Normas mexicanas para la determinación de cloruros en alimentos

Método de Mohr

Las reacciones que se presentan en este método son:



En la cual el cloruro de sodio de la muestra reacciona con el nitrato de plata y forma una sal insoluble, cloruro de plata, cuyo producto de solubilidad (K_{ps}) es 1.8×10^{-10} .

La curva de titulación para esta reacción, a diferentes concentraciones de cloruro de sodio se presenta en la Figura 7, aquí podemos observar cómo varía el volumen de solución de nitrato de plata utilizado en función de la concentración de cloruro de sodio en la muestra. Además, se presenta en una zona sombreada donde se encuentra el punto de equivalencia, esto es importante para seleccionar el indicador apropiado, el cual debe tener un cambio de color en un pAg entre 4 y 6, de modo que se pueda identificar el punto final de la titulación (Skoog, West, & Holler, 1995).

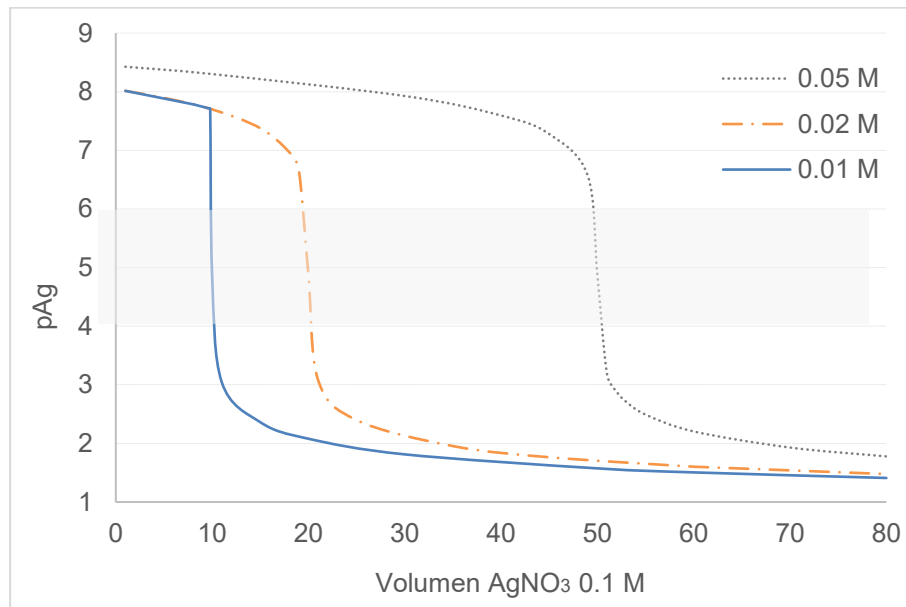


Figura 7 Curva de titulación a diferentes concentraciones de NaCl

El cromato de potasio sirve como indicador en la valoración de cloruros con nitrato de plata, ya que reacciona con el primer exceso de ion plata después de consumirse todo el cloruro, posteriormente forma un precipitado de cromato de plata (Ag_2CrO_4) de color rojo ladrillo en la región del punto de equivalencia. Cuando esto sucede se tiene un doble equilibrio entre el nitrato de plata y el cromato de plata.

$$Kps_{Ag_2CrO_4} = C_{Ag^+}^2 \times C_{CrO_4^{2-}} = 1.2 \times 10^{-12} \quad (2)$$

$$Kps_{AgCl} = C_{Ag^+} \times C_{Cl^-} = 1.82 \times 10^{-10} \quad (3)$$

Despejando C_{Ag^+} e igualando las dos ecuaciones se tiene:

$$C_{Ag^+} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-12}}{C_{CrO_4^{2-}}}} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{C_{Cl^-}} \quad (4)$$

En el punto de equivalencia la C_{Ag^+} es igual a C_{Cl^-} por lo tanto de (3) se tiene:

$$C_{Cl^-} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.34907 \times 10^{-5} \quad (5)$$

Reemplazando en (4) y despejando la concentración de cromato:

$$C_{CrO_4^{2-}} = \left(\frac{\sqrt{1.2 \times 10^{-12}}}{1.82 \times 10^{-10}} \times 1.34907 \times 10^{-5} \right)^2 = 6.593 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (6)$$

La concentración del ion plata en equilibrio es:

$$C_{Ag^+} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-12}}{6.593 \times 10^{-3}}} = 1.349 \times 10^{-5} \quad (7)$$

En teoría, se deberá añadir una cantidad de ion cromato hasta tener esta concentración en la solución, así tener el doble equilibrio y formar el precipitado de color rojo originado por el Ag_2CrO_4 justo después del punto de equivalencia. Sin embargo, una concentración de ion cromato de $6.593 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, imparte a la solución un color amarillo intenso, que no permite detectar la formación del cromato de plata rojizo, en la práctica se usa una concentración menor para poder detectar el cambio de color.

Tomando como referencia la norma *NMX-F-328-S-1981 Alimentos para humanos - Determinación de cloruro de sodio en margarina* (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, 1982), que usa 2 ml de solución al 5% de cromato de potasio, para titular

100 ml de solución que contiene 5 g de margarina, y sabiendo que el porcentaje máximo de cloruro de sodio que puede contener una margarina es de 3%, según la *NMX-F-165-SCFI-2007* (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, 2007) se puede calcular la concentración de cromato:

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{5g K_2CrO_4^{-2}}{100 ml} \times 2 ml \times \frac{1 mol}{194.1896 g} \times \frac{1}{(2 + 100 + 25.7)ml} \times \frac{1000ml}{1L}$$

$$= 4.03 \times 10^{-3} mol/L \quad (8)$$

25.7 ml es el volumen de nitrato de plata 0.1 M que se requiere para titular 100 ml de solución que contiene 0.15 g de cloruro de sodio.

Con esta concentración del ion cromato en equilibrio calculamos la concentración del ion plata desde la ecuación (2) en una situación real:

$$C_{Ag^+} = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-12}}{4.03 \times 10^{-3}}} = 1.725 \times 10^{-5} \quad (9)$$

Restando la concentración de ion plata de la ecuación (9) con la (7) se obtiene 3.76×10^{-6} mol/L, sabiendo que el volumen total de la solución en el punto de equivalencia es 127.7 ml, se calcula el exceso de nitrato de plata 0.1 M que se agrega a la solución:

$$Vol_{AgNO_3} = 3.76 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} \times 127.7 ml \times \frac{L}{0.1 mol} = 4.801 \times 10^{-3} ml \quad (10)$$

Además de esto, en la práctica es necesario agregar un pequeño exceso de nitrato de plata antes que el ojo humano pueda detectar el cambio de color, esto es equivalente a una gota o alrededor de 0.05 ml de solución $AgNO_3$ 0.1 M.

Estos dos factores hacen que el método tenga un error sistemático positivo, el cual puede corregirse fácilmente haciendo una titulación a un blanco bajo las mismas condiciones del ensayo. Esta técnica no sólo compensará el consumo excesivo de reactivo, sino también la agudeza visual del analista para detectar la aparición del color.

Este método debe llevarse a cabo a un pH entre 7 y 10, pues el ion cromato es la base conjugada del ácido crómico, por lo que en soluciones más ácidas la concentración del ion cromato disminuye para que se forme el precipitado en el punto de equivalencia. Utilizando una mezcla de cromato de potasio y dicromato de potasio en proporciones tales que den una solución neutra, se minimiza el peligro de elevar accidentalmente el pH de una solución sin tampón más allá de los límites aceptables; el indicador mixto tiene un efecto tampón y ajusta el pH de la solución entre 7 ± 1 (Jeffery, Bassett, Mendham, & Denney, 1989)

El producto de solubilidad tanto del nitrato de plata como del cromato de plata aumenta con la temperatura, por lo que la titulación debe llevarse a temperatura ambiente.

Cálculos

La ecuación matemática para encontrar la concentración es representada por el siguiente modelo matemático:

$$C_{NaCl} = \frac{b}{a} \times \frac{C_{AgNO_3} \times (V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (11)$$

Donde,

a , b son enteros que definen la relación estequiométrica entre el $AgNO_3$ y el $NaCl$, respectivamente, que para esta reacción ambos son 1,

C_{AgNO_3} es la concentración de nitrato de plata en la solución estándar titulante en mol/L,

V_{T1} es el volumen de solución de nitrato de plata gastado en la titulación de la muestra en L,

V_{T0} es el volumen de solución de nitrato de plata gastado en la titulación del blanco en L,

M_{NaCl} es la masa molecular del cloruro de sodio en g/mol,

m es la masa de la muestra en g y

C_{NaCl} es la concentración de cloruro de sodio en la muestra en porcentaje en masa.

La solución de nitrato de plata se prepara a partir del MRC de sólido y la concentración de calcula con la siguiente ecuación:

$$C_{AgNO_3} = \frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \quad (12)$$

Donde,

m_{AgNO_3} es la masa del material de referencia certificado de nitrato de plata,

P_{AgNO_3} es la pureza del MRC,

M_{AgNO_3} es el peso molecular de nitrato de plata y

V_{AgNO_3} es el volumen de la solución estándar de nitrato de plata

Si reemplazamos (12) en (11):

$$C_{NaCl} = \frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (13)$$

Trazabilidad metrológica

Para que el mensurando concentración de cloruro de sodio en alimentos, medido en porcentaje en masa, sea un mensurando trazable a las unidades del Sistema Internacional cada una de las magnitudes que se usan para obtenerlo deben ser trazables. Para construir esa cadena ininterrumpida de comparaciones que lleven a las unidades básicas del Sistema Internacional, se documentará en cartas de trazabilidad metrológica.

La titulación se realiza con una solución de nitrato de plata preparada con un material de referencia certificado, para que este método se considere de alta calidad metrológica. Este material de referencia es certificado por el NIST un ejemplo del certificado con las características de este material se anexa al final de este capítulo.

En el desarrollo de este método se requiere equipo de medición de volumen para preparar la solución de nitrato de plata, la muestra y conocer el volumen gastado en la

titulación, además de una balanza analítica para pesar el MRC de nitrato de plata y la muestra.

La carta de trazabilidad metrológica principal sigue el modelo recomendado por IUPAC para las medidas de cantidad de sustancia (IUPAC, 2011), la cual se esquematiza en la Figura 8.

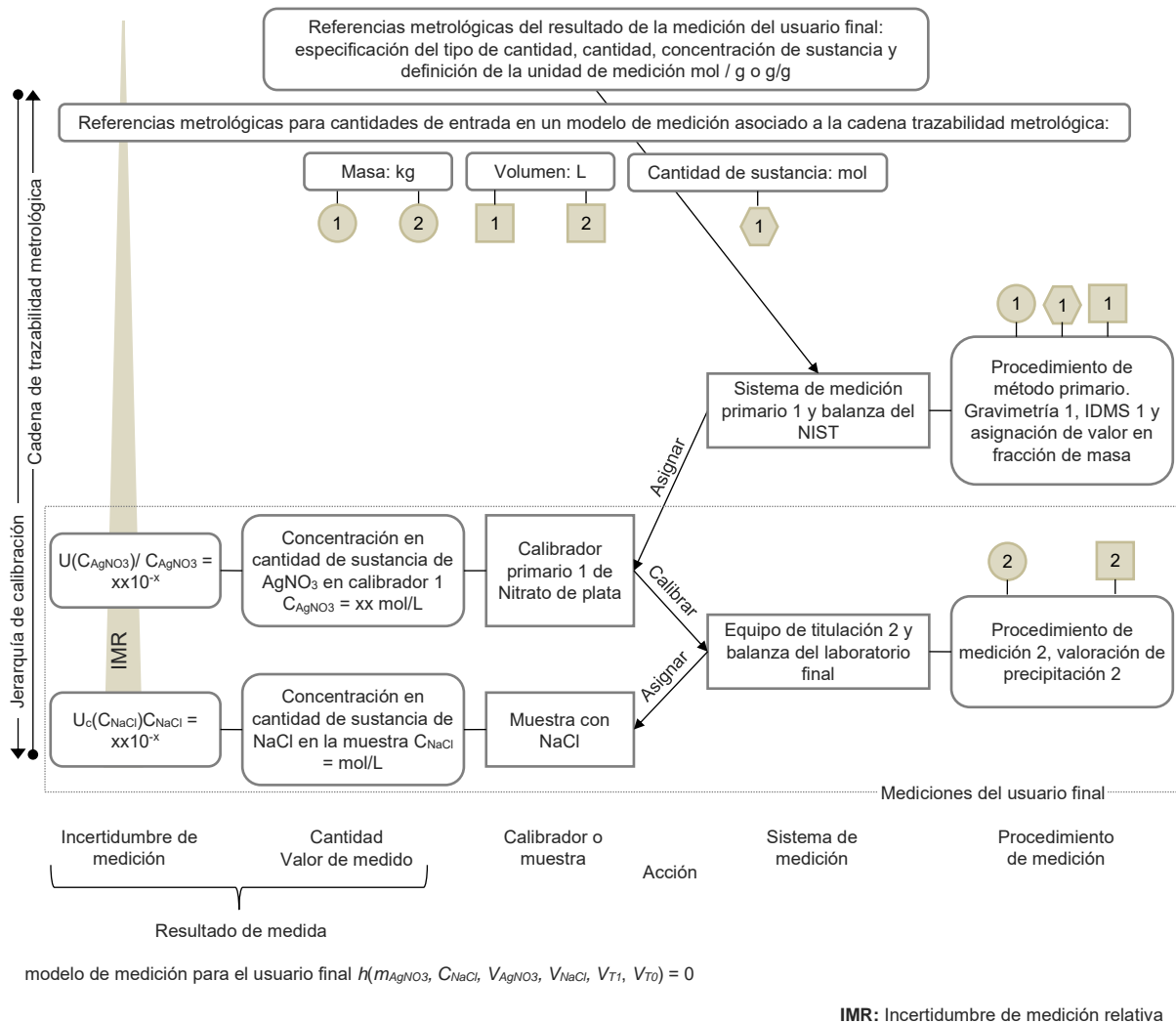


Figura 8 Carta de trazabilidad metrológica del método del método de Mohr

Como se ve en la Figura 8 en el método de Mohr intervienen las unidades de volumen y masa; por lo tanto, para que las medidas sean totalmente confiables estas deben demostrar trazabilidad metrológica a las unidades del Sistema Internacional de

Unidades. Una propuesta de trazabilidad metrológica para estas unidades se presenta en Figura 9 y Figura 10, respectivamente.

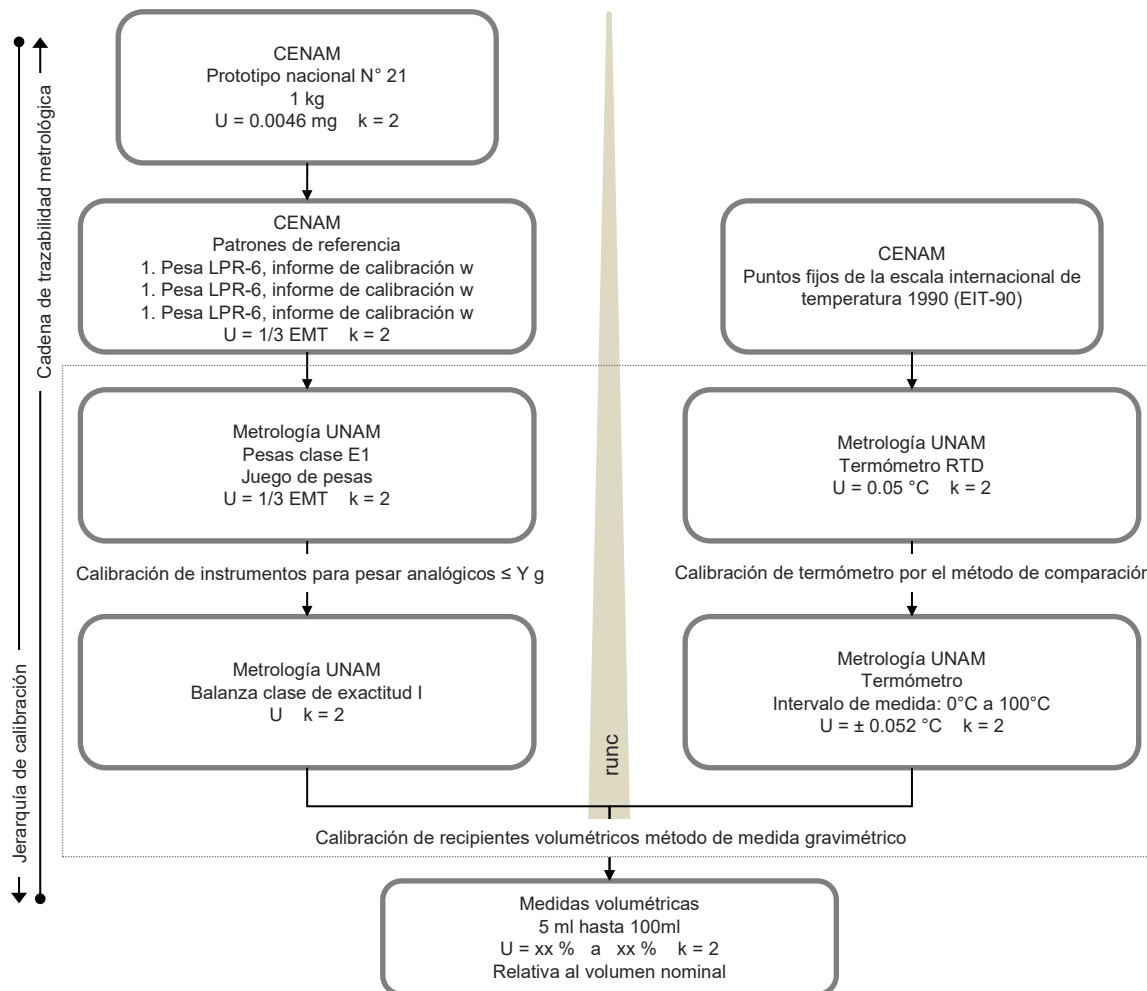


Figura 9 Carta de trazabilidad metrológica de la medida de volumen

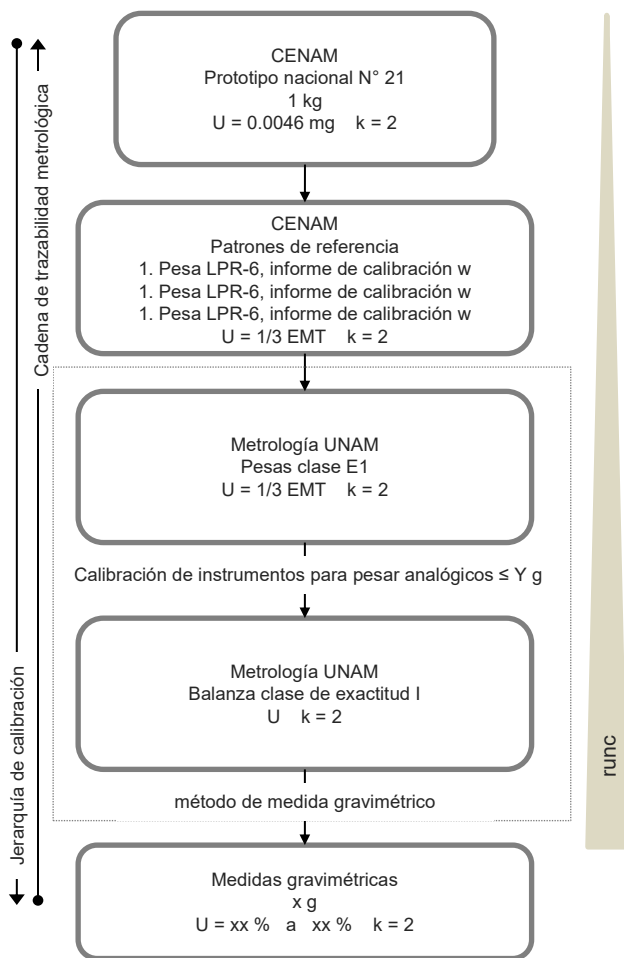


Figura 10 Carta de trazabilidad metrológica de la medida de masa

Incertidumbre

Para identificar las fuentes de incertidumbre, primero identifiquemos las etapas del procedimiento de medida desde la preparación de la solución de nitrato de plata a partir del MRC, hasta obtener la concentración de cloruro de sodio en la muestra, como se presenta en la Tabla 11.

A partir de estas etapas del procedimiento de medida se identifican las posibles fuentes de incertidumbre y se esquematizan en un diagrama de causa y efecto que se presenta en la Figura 11, siguiendo la metodología recomendada en la guía de EURACHEM / CITAC (EURACHEM / CITAC, 2012). Se analiza cada espina del diagrama y la cuantificación cada componente de la incertidumbre, teniendo como referencia la *Guía*

técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica (EMA / CENAM, 2018).

Preparar la solución estándar de AgNO_3

- Pesar el MRC de AgNO_3
- Diluir con agua en un matraz volumétrico

Preparación de la muestra

- Pesar la muestra
- Diluir la muestra con agua en un matraz volumétrico

Titular la muestra que contiene NaCl con la solución estándar de AgNO_3

- Ajustar el pH entre 7 y 10 de la solución a titular
- Agregar el indicador de sal de cromato a la solución a titular
- Agregar cuidadosamente la solución de AgNO_3 hasta que la solución titulada cambie de color de transparente a rojizo

Tabla 11 Etapas del procedimiento de medida

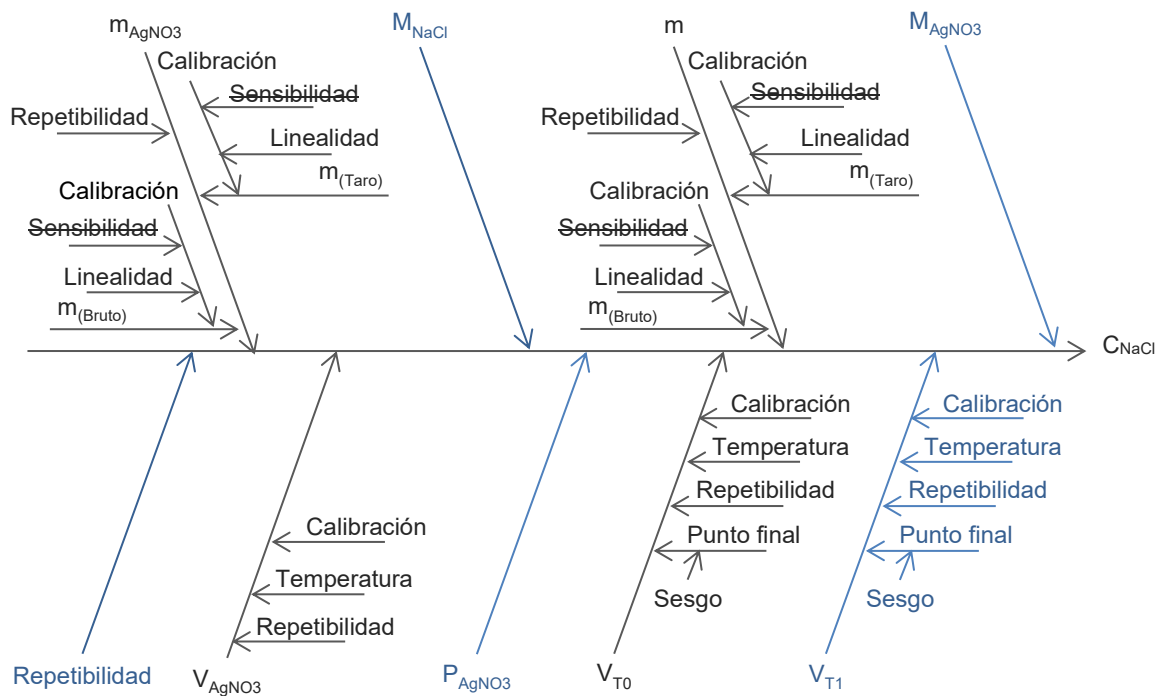


Figura 11 Diagrama de causa y efecto de las fuentes de incertidumbre método de Mohr

Masa del material de referencia certificado de nitrato de plata, m_{AgNO_3}

La forma en que se realizará la medición de la masa de nitrato de plata, es peso por diferencia, es decir primero se pone sobre la charola de la balanza el pesasutancias

vacío, se tara y se agrega la cantidad necesaria de AgNO_3 , por lo que hay que considerar la masa de tara y la masa en bruto. Esta medición se ve afectada por la repetibilidad de la acción y la incertidumbre de la calibración de la balanza, la calibración en si misma tiene dos fuentes de incertidumbre que son: la sensibilidad y la linealidad; sin embargo, si las mediciones de peso son hechas en la misma escala y dentro de un rango pequeño la contribución de la sensibilidad puede ser despreciable. Todas estas contribuciones se esquematizan en la Figura 11.

En la medición del peso no se cuantifica la repetibilidad de la pesada, debido a que se realiza en una única medición del pesasutancias vacío y una única medición del pesasutancias con el nitrato de plata, por lo que la aportación a la incertidumbre por causa de la repetibilidad de esta medición se toma de la repetibilidad reportada en el certificado de calibración en el rango de trabajo, u_R .

Debido a que en la medición se tienen en cuenta la masa de la tara y la masa en bruto, la linealidad se debe contemplar dos veces. La linealidad de la balanza se encuentra en el certificado de calibración de la balanza, y representa la diferencia máxima que se puede presentar entre el peso real del objeto en el plato y la de la escala (EURACHEM / CITAC, 2012). Normalmente el fabricante recomienda usar una distribución triangular para tener una incertidumbre estándar a partir de la linealidad:

$$u_{\text{linealidad}} = \sqrt{2 \times \left(\frac{\text{linealidad}}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad (14)$$

La estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la masa del MRC de nitrato de plata es:

$$u_{m_{\text{AgNO}_3}} = \sqrt{u_R^2 + u_{\text{linealidad}}^2} \quad (15)$$

En el pesado del nitrato se debe tener control sobre la temperatura, debido a que una diferencia de temperatura de 1°C entre la sustancia pesada y la balanza puede ocasionar una desviación (deriva). Así mismo el proceso se debe realizar rápidamente

y bajo condiciones lo más controladas posibles de temperatura y humedad para evitar posibles contaminaciones.

Pureza del material de referencia certificado de nitrato de plata, P_{AgNO_3}

La pureza y su incertidumbre se encuentran reportada en el certificado del nitrato de plata (ver Anexo de este capítulo), si el manejo del material se realiza conforme las recomendaciones del proveedor no existen otras fuentes de incertidumbre en relación a la pureza del MRC, a menos que el certificado indique lo contrario. Se asume una distribución rectangular para esta incertidumbre:

$$u_{P_{AgNO_3}} = \frac{u(\text{Declarada en el certificado})}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

Peso molecular de nitrato de plata, M_{AgNO_3}

La masa atómica y sus incertidumbres son publicadas por IUPAC, el valor reportado se toma como los límites en una distribución rectangular, como se muestra en la Tabla 12.

	Ag	N	O
Masa atómica	M_{Ag}	M_N	M_O
u IUPAC	$u_{Ag-IUPAC}$	$u_{N-IUPAC}$	$u_{O-IUPAC}$
Numero de átomos	1	1	3
$u(\text{átomos})$	$1 \times \frac{u_{Ag-IUPAC}}{\sqrt{3}}$	$1 \times \frac{u_{N-IUPAC}}{\sqrt{3}}$	$3 \times \frac{u_{O-IUPAC}}{\sqrt{3}}$

Tabla 12 Aportación a la incertidumbre de cada átomo, $AgNO_3$

La incertidumbre del peso molecular del nitrato de plata se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la contribución de cada elemento:

$$u_{M_{AgNO_3}} = \sqrt{\left(1 \times \frac{u_{Ag-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(1 \times \frac{u_{N-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(3 \times \frac{u_{O-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (17)$$

Peso molecular de nitrato de plata, M_{NaCl}

Se hace un cálculo similar para el cloruro de sodio, como se muestra en la Tabla 13.

	Na	Cl
Masa atómica	M_{Na}	M_{Cl}
u IUPAC	$u_{Na-IUPAC}$	$u_{Cl-IUPAC}$
Numero de átomos	1	1
$u(\text{átomos})$	$1 \times \frac{u_{Na-IUPAC}}{\sqrt{3}}$	$1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}$

Tabla 13 Aportación a la incertidumbre de cada átomo, NaCl

La incertidumbre del peso molecular del cloruro de sodio se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la contribución de cada elemento:

$$u_{M_{NaCl}} = \sqrt{\left(1 \times \frac{u_{Na-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (18)$$

Volumen de solución estándar de nitrato de plata, V_{AgNO_3}

Este volumen se mide en un matraz volumétrico calibrado, en el cual se disuelve la sal de nitrato de plata y se afora. En esta medición la incertidumbre proviene de la repetibilidad, la calibración del matraz y la dilatación de la solución acuosa debido a la variación de temperatura.

La incertidumbre debida a la calibración es función de los límites de precisión declarados por el fabricante del matraz y se asume una distribución triangular, esto debido a que se espera que el valor verdadero está más cercano del centro que a los límites del rango declarado.

$$\frac{\text{precisión del matraz}}{\sqrt{6}} \quad (19)$$

El volumen es medido con instrumento calibrado, la incertidumbre del informe de calibración, $U_{i,c}$, generalmente es dada de forma expandida con un nivel de confianza del 95.45%; sin embargo, para la incertidumbre combinada es necesario obtener esta incertidumbre con un nivel de confianza del 68.47% esto es con un factor de cobertura de $k = 1$. Por lo que es necesario dividir el valor informado por el laboratorio de

calibración entre los grados de libertad (g.l). Si no son informados puede usarse el valor correspondiente a un número infinito de grados de libertad:

$$\frac{U_{i.c}}{g.l} \quad (20)$$

La incertidumbre que aporta la variación de la temperatura, ΔT , mientras se lleva a cabo la medición, se calcula asumiendo que esta contribución a la incertidumbre presenta una distribución rectangular:

$$\frac{V_{AgNO_3} \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}} \quad (21)$$

Donde, α es el coeficiente de dilatación del agua.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado del matraz, realizando una serie de n mediciones.

$$\frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}} \quad (22)$$

Con estas cuatro aportaciones se calcula la incertidumbre de la medida de volumen para la preparación de la solución de nitrato de plata

$$u_{V_{AgNO_3}} = \sqrt{\left(\frac{\text{precisión del matraz}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{U_{i.c}}{g.l}\right)^2 + \left(\frac{V_{AgNO_3} \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (23)$$

Masa de la muestra que contiene el cloruro de sodio, m

Una vez medida la masa de muestra esta se debe diluir para así realizar la valoración con nitrato de plata, las fuentes de incertidumbre y las consideraciones para la medición de la masa de la muestra que contiene el NaCl son las mismas que para pesar el MRC de nitrato de plata.

$$u_{m_{NaCl}} = \sqrt{u_R^2 + u_{linealidad}^2} \quad (24)$$

Volumen de solución de nitrato de plata necesario para alcanzar el punto de equivalencia, $V_{T1}-V_{T0}$

Se trata de la medición del volumen de nitrato de plata, adicionado para conseguir el cambio de color al reaccionar con la sal de cromato de potasio usado como indicador; después que se consuma todo el cloruro de sodio. Para esta medición las fuentes de incertidumbre son debidas a: la repetibilidad, la calibración de la bureta, la dilatación de la solución debido al cambio de temperatura y al sesgo de la detección del punto final de la titulación, como se representan en la Figura 11. La contribución a la incertidumbre por la repetibilidad, la calibración y la variación de la temperatura es similar a la medición de volumen ya analizada, V_{AgNO_3} .

La incertidumbre de la detección del punto final de la titulación, se atribuye al sesgo que se origina en la diferencia entre el cambio de color y el punto real de equivalencia. Esta diferencia surge al usar sal de cromato como indicador, lo que implica adicionar un exceso de solución de nitrato de plata cercano a los 0.05 ml, el cálculo para llegar a este valor se presentó al inicio de esta sección. Como se mencionó también al explicar el método, es necesario controlar el pH entre 7 y 10 para evitar la aparición de la base conjugada del cromato; es decir, el ácido crómico, y de esta manera disminuir los efectos del sesgo. Para corregir estos errores sistemáticos se propone medir el volumen de $AgNO_3$ gastado para titular una muestra sin NaCl, en blanco, y restar ese volumen gastado de nitrato de plata a la lectura obtenida en el ensayo principal.

Para realizar la corrección con un blanco, es necesario realizar el procedimiento en las mismas condiciones que el ensayo principal; es decir, usar los mismos instrumentos, el mismo analista y las mismas condiciones. El sesgo debido al vire en el blanco es:

$$u_{V_{T0}} = \sqrt{\left(\frac{\text{precisión de la bureta}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{U_{i.c}}{g.l}\right)^2 + \left(\frac{V_{T0} \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (25)$$

De forma similar la incertidumbre del volumen de nitrato de plata gastado en el ensayo principal es:

$$u_{V_{T1}} = \sqrt{\left(\frac{\text{precisión de la bureta}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{U_{i.c}}{g.l}\right)^2 + \left(\frac{V_{T0} \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (26)$$

Cálculo de la incertidumbre combinada

La incertidumbre combinada asociada a la concentración de cloruro de sodio en porcentaje en masa, es función de las incertidumbres estándar previamente analizadas en las ecuaciones (15), (16), (17), (18), (23), (24), (25) y (26):

$$u_{C_{NaCl}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{AgNO_3}}\right)^2 u_{m_{AgNO_3}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial P_{AgNO_3}}\right)^2 u_{P_{AgNO_3}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{AgNO_3}}\right)^2 u_{M_{AgNO_3}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{NaCl}}\right)^2 u_{M_{NaCl}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{AgNO_3}}\right)^2 u_{V_{AgNO_3}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m}\right)^2 u_m^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{T1}}\right)^2 u_{V_{T1}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{T0}}\right)^2 u_{V_{T0}}^2} \quad (27)$$

Las derivadas parciales correspondientes a los coeficientes de sensibilidad son:

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{AgNO_3}} = \frac{P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial P_{AgNO_3}} = \frac{m_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{AgNO_3}} = -\frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}^2 \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{NaCl}} = \frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0})}{m} \times 100 \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{AgNO_3}} = -\frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}^2} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (32)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m} = -\frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{(V_{T1} - V_{T0}) \times M_{NaCl}}{m^2} \times 100 \quad (33)$$

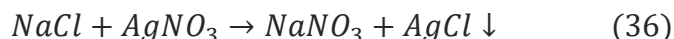
$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{T1}} = \frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (34)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial V_{T0}} = - \frac{m_{AgNO_3} \times P_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}} \times \frac{M_{NaCl}}{m} \times 100 \quad (35)$$

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre para el método de Mohr, usado en la caracterización de una solución que contiene cloruro de sodio, se obtiene una declaración completa de las fuentes de incertidumbre, que implica una trazabilidad metrológica a las unidades de gramo, litro y mol del sistema internacional de unidades.

Método gravimétrico

Gracias a que el cloruro de plata es insoluble, es posible cuantificar el cloruro de sodio sin conocer el punto final de la reacción. El método gravimétrico para este caso, consiste en hacer reaccionar el cloruro de la muestra con un exceso de plata, para formar cloruro de plata sólido, precipitarlo, separarlo y secarlo; para después calcular la concentración de cloruro de sodio en la muestra: Para esto se parte de la misma reacción.



En el desarrollo de este método no se requiere el uso de un material de referencia certificado, solo usar reactivos puros que no contengan NaCl, lo cual hace que la medida sea más directa a la unidad de mol; sin embargo, se recomienda realizar una corrida exactamente igual, a manera de corrección de los errores sistemáticos, en una muestra que no contenga cloro como blanco.

El método gravimétrico por precipitación involucra etapas críticas que pueden implicar errores sistemáticos como son (Moreno Ramírez):

- La filtración, en esta etapa se debe realizar una correcta selección del crisol de vidrio de filtración, sabiendo que el precipitado formado tiene una textura fina por lo que el tamaño del poro debe ser adecuado de forma que no se pierda la sal de interés en el filtrado y el tiempo de filtración sea el adecuado

- Pesado del precipitado de cloruro de plata, el cloruro de plata es fotosensible por lo que la operación se debe hacer con los cuidados necesarios para evitar las pérdidas por la oxidación ocasionada por la luz
- Formación del precipitado, se puede ver afectada la pureza del AgCl por oclusión de impurezas presentes en la solución
- Solubilidad, el cloruro de plata tiene una solubilidad muy baja en agua, aproximadamente 245 g en 100 ml de agua; sin embargo, para disminuir las pérdidas debidas disolución de AgCl se emplea un medio acidulado por ácido nítrico

Cálculos

La ecuación matemática para encontrar la concentración es representada por el siguiente modelo matemático:

$$C_{NaCl} = \frac{b (m_{P1} - m_{P0}) \times M_{NaCl}}{a M_{AgCl} \times m} \quad (37)$$

Donde:

a , b son enteros que definen la relación estequiométrica entre el AgCl y el NaCl, respectivamente, que para esta reacción ambos son 1,

m_{P1} es la masa del precipitado de cloruro de plata en gramos,

m_{P0} es la masa del precipitado del blanco en gramos,

M_{AgCl} es el peso molecular del cloruro de plata en g/mol,

M_{NaCl} es el peso molecular del cloruro de sodio en g/mol,

m es la masa de la muestra en gramos y

C_{NaCl} es la concentración de cloruro de sodio en porcentaje en masa

Trazabilidad metrológica

De manera análoga que para el método de Mohr se construye la carta de trazabilidad metrológica siguiendo las recomendaciones de IUPAC (IUPAC, 2011), la cual se esquematiza en la Figura 12.

Como se ve en la Figura 12 en el método Gravimétrico interviene la unidad de masa; por lo tanto, para que las medidas sean totalmente confiables se debe demostrar trazabilidad metrológica al kilogramo del Sistema Internacional de Unidades. Una propuesta de trazabilidad metrológica se presenta en Figura 13.

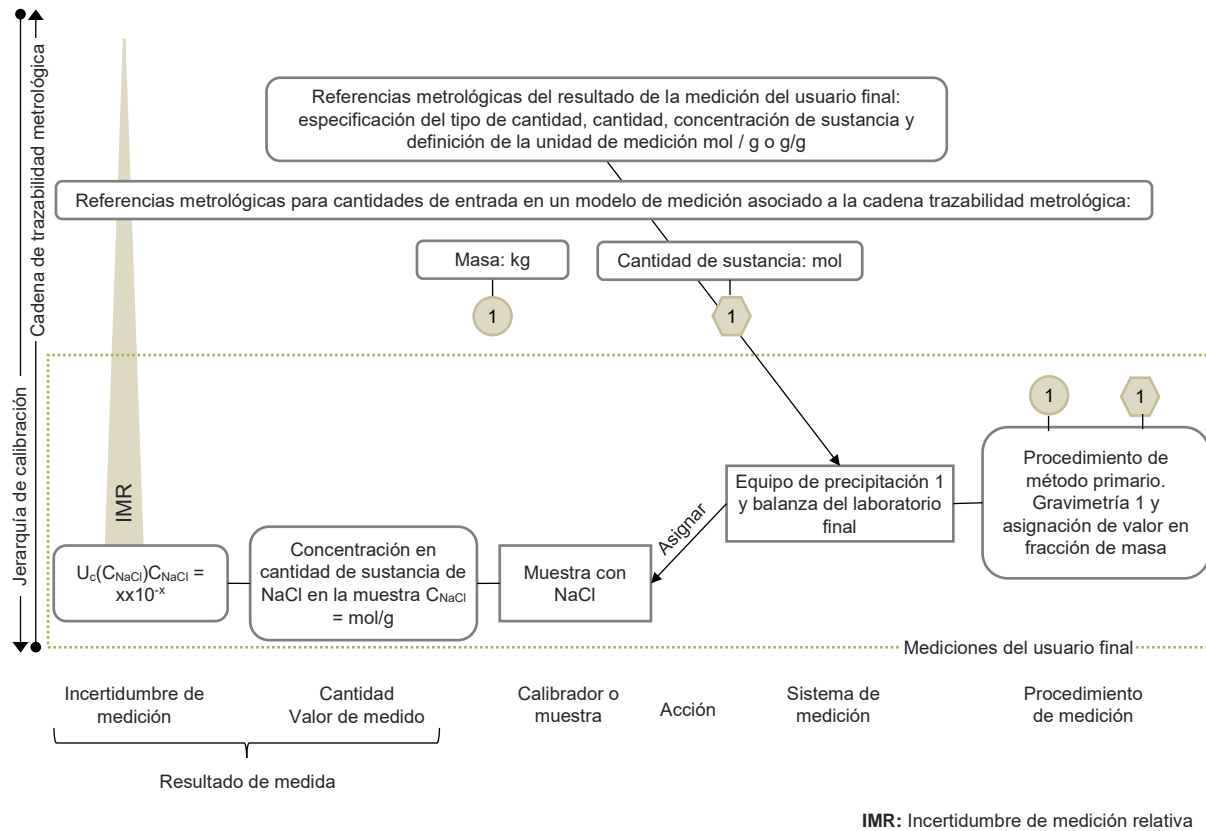


Figura 12 Carta de trazabilidad metrológica del método Gravimétrico

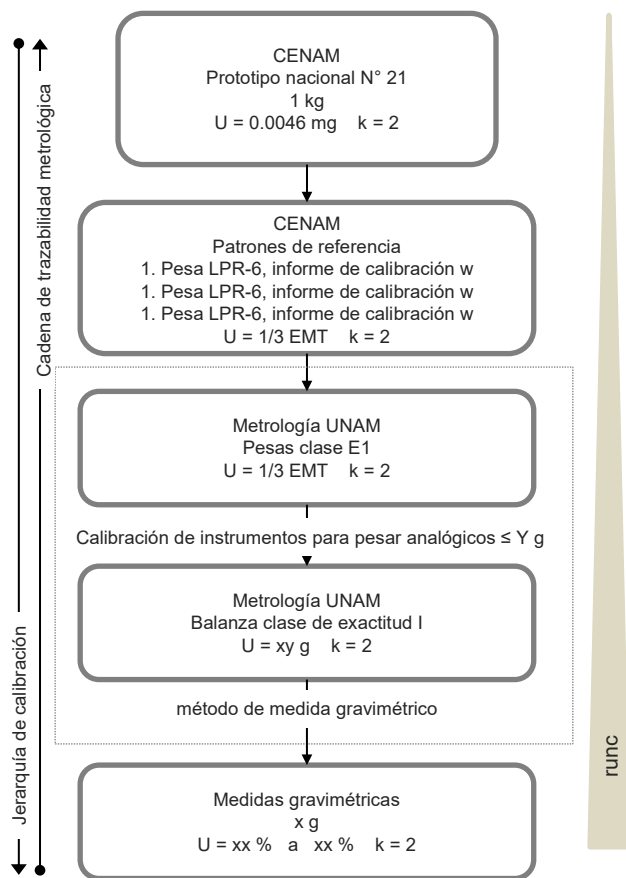


Figura 13 Carta de trazabilidad metrológica de la medida de masa

Incertidumbre

El procedimiento general de cómo se lleva a cabo la determinación de cloruros por el método gravimétrico se presenta en la Tabla 14. A partir de las etapas descritas para el método gravimétrico se identifican las posibles fuentes de incertidumbre y se esquematizan en un diagrama de causa y efecto que se presenta en la Figura 14, siguiendo la metodología recomendada en la guía de EURACHEM / CITAC (EURACHEM / CITAC, 2012). Se analiza cada espina del diagrama y la cuantificación cada componente de la incertidumbre, teniendo como referencia la *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica* (EMA / CENAM, 2018).

Preparar la solución de AgNO_3

- Pesar el nitrato de plata
- Diluir con agua

Preparación de la muestra

- Pesar la muestra
- Diluir la muestra con agua acidulada con ácido nítrico al 1% en un vaso de precipitados

Digestión y formación del precipitado

- Llevar la solución acidulada que contiene la muestra a ligera ebullición
- Agregar la solución de nitrato de plata, en la cantidad que se garantice un exceso de nitrato de plata frente al cloruro de sodio
- Agitar suavemente y dejar reposar por dos horas en la obscuridad

Filtración

- Llevar a peso constante el crisol de vidrio de filtración que se va a usar
- Filtrar la solución que contiene el precipitado
- Realizar dos lavados al vaso que contenía el precipitado con 25 ml cada uno de agua acidulada con ácido nítrico (1%)
- Lavar cuatro veces el precipitado con fracciones de 25 ml de la misma agua acidulada

Peso constante

- Secar el crisol con el precipitado a 120 - 130 °C
- Verificar que el peso se mantenga constante, se considera constante cuando la variación entre pesadas sea igual o menor que 0.0002 g

Tabla 14 Procedimiento método gravimétrico

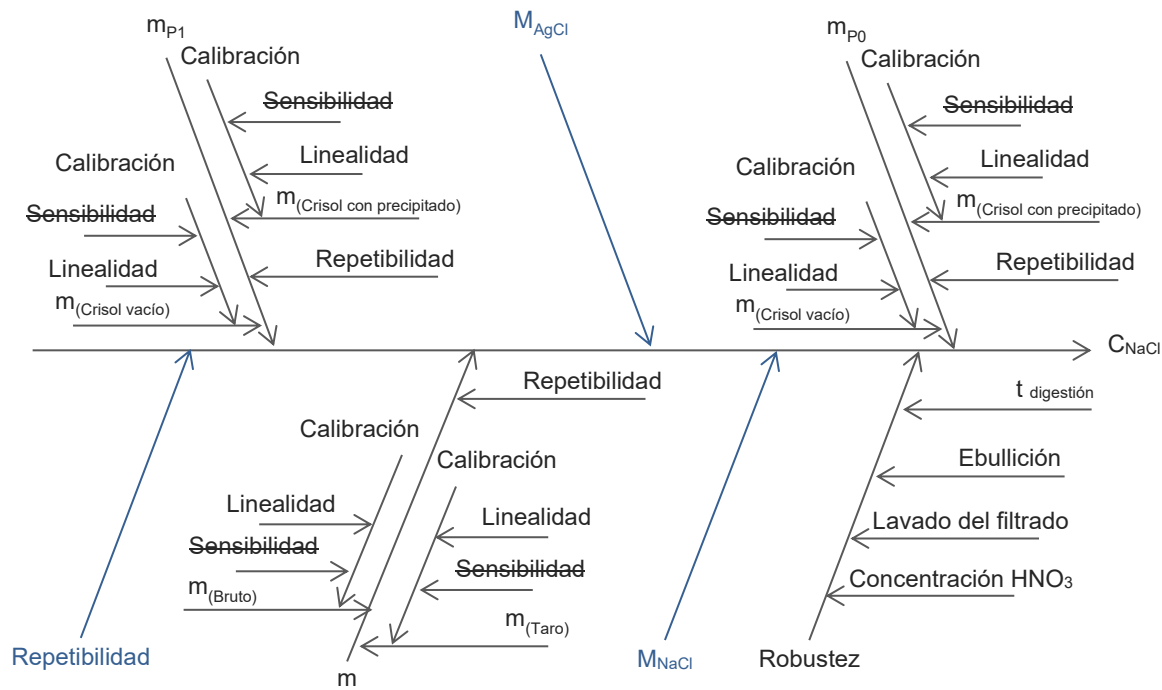


Figura 14 Diagrama de causa y efecto fuentes de las fuentes de incertidumbre método gravimétrico

Masa del precipitado de cloruro de plata

La determinación de la masa del precipitado de cloruro de plata tiene asociada una incertidumbre por la pureza del sólido formado en la reacción, es posible que durante la formación de los cristales de AgCl exista coprecipitación de partículas contaminantes, generando un error en la determinación del cloruro de sodio en la muestra. Buscando corregir este error sistemático se propone realizar todo el experimento sobre una muestra en blanco y calcular la masa de cloruro de plata precipitado, según la resta $m_{P1} - m_{P0}$. Por lo que es necesario estimar la incertidumbre estándar para la masa del precipitado del blanco, $u_{m_{P0}}$, y la del precipitado del ensayo principal, $u_{m_{P1}}$.

En la medición del precipitado, las fuentes de incertidumbre son debidas a: el pesaje de el crisol vacío, el pesaje de el crisol con el precipitado y a la posible formación de coprecipitados. La forma en que se realizará la medición de la masa de nitrato de plata, es peso por diferencia, es decir primero se pesa el crisol vacío, posteriormente se pesa el crisol con el precipitado. Ambas mediciones tienen las mismas fuentes de incertidumbre: la repetibilidad de la acción y la incertidumbre de la calibración de la balanza.

La calibración en si misma tiene dos fuentes de incertidumbre que son: la sensibilidad y la linealidad; sin embargo, si las mediciones de peso son hechas en la misma escala y dentro de un rango pequeño la contribución de la sensibilidad puede ser despreciable. La linealidad de la balanza se encuentra en el certificado de calibración de la balanza y representa la diferencia máxima que se puede presentar entre el peso real del objeto en el plato y la lectura en la pantalla del instrumento, normalmente el fabricante recomienda usar una distribución triangular para tener una incertidumbre estándar a partir de la linealidad:

$$u_{linealidad} = \sqrt{2 \times \left(\frac{linealidad}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (38)$$

En la medición del peso no se cuantifica la repetibilidad de la pesada, la aportación a la incertidumbre por causa de la repetibilidad de esta medición se toma de la repetibilidad reportada en el certificado de calibración en el rango de trabajo, u_R .

$$u_{m_{P_1}} = \sqrt{u_R^2 + u_{linealidad}^2} \quad (39)$$

Para realizar la corrección con un blanco, es necesario realizar el procedimiento en las mismas condiciones que el ensayo principal, es decir, usar los mismos instrumentos, el mismo analista y las mismas condiciones. El sesgo debido a la precipitación es:

$$u_{m_{P_0}} = \sqrt{u_R^2 + u_{linealidad}^2} \quad (40)$$

En el pesado se debe tener control sobre la temperatura, debido a que una diferencia de temperatura de 1°C entre la sustancia pesada y la balanza puede ocasionar una desviación (deriva). Así mismo el proceso se debe realizar rápidamente y bajo condiciones lo más controladas posibles de temperatura y humedad para evitar posibles contaminaciones.

Masa de la muestra que contiene cloruro de sodio, m

En este caso las fuentes de incertidumbre son las mismas:

- la repetibilidad de la acción, que para este caso se toma la repetibilidad de la balanza, u_R
- la incertidumbre de la calibración de la balanza, que se simplifica a la linealidad, $u_{linealidad}$

Con lo cual tenemos las siguientes fuentes de incertidumbre:

$$u_m = \sqrt{u_R^2 + u_{linealidad}^2} \quad (41)$$

Peso molecular de nitrato de plata, M_{AgCl}

La masa atómica y sus incertidumbres son publicadas por IUPAC, el valor reportado se toma como los límites en una distribución rectangular, como se muestra en la Tabla 15.

	Ag	Cl
Masa atómica	M_{Ag}	M_{Cl}
u IUPAC	$u_{Ag-IUPAC}$	$u_{Cl-IUPAC}$
Numero de átomos	1	1
$u(\text{átomos})$	$1 \times \frac{u_{Ag-IUPAC}}{\sqrt{3}}$	$1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}$

Tabla 15 Aportación a la incertidumbre de cada átomo, AgCl

La incertidumbre del peso molecular se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la contribución de cada elemento:

$$u_{M_{AgCl}} = \sqrt{\left(1 \times \frac{u_{Ag-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (42)$$

Peso molecular de nitrato de plata, M_{NaCl}

Se hace un cálculo similar para el cloruro de sodio, como se muestra en la Tabla 16.

	Na	Cl
Masa atómica	M_{Na}	M_{Cl}
u IUPAC	$u_{Na-IUPAC}$	$u_{Cl-IUPAC}$
Numero de átomos	1	1
$u(\text{átomos})$	$1 \times \frac{u_{Na-IUPAC}}{\sqrt{3}}$	$1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}$

Tabla 16 Aportación a la incertidumbre de cada átomo, NaCl

La incertidumbre del peso molecular del cloruro de sodio se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la contribución de cada elemento:

$$u_{M_{NaCl}} = \sqrt{\left(1 \times \frac{u_{Na-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(1 \times \frac{u_{Cl-IUPAC}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (43)$$

Robustez

Se debe evaluar cómo se ve afectado el método por pequeñas variaciones en parámetros como:

- La concentración del ácido nítrico usado para diluir la muestra y hacer los lavados en la filtración
- La ligera ebullición a la que se somete la muestra
- El tiempo de reposo, tiempo dado para la reacción del cloruro de sodio de la muestra con el AgNO_3
- Los lavados durante la filtración del precipitado

Es necesario desarrollar un diseño de experimentos, para evaluar cómo cambios en estos parámetros afectan el resultado de medida final, después clasificar los parámetros dependiendo de la afectación en el desempeño del método y determinar si los efectos observados son o no estadísticamente significativos. Un ejemplo de variaciones en los parámetros a evaluar se presenta en la Tabla 17:

Parámetro	Condición indicada	Condición alternativa
HNO_3	1%	2%
Ebullición	Ligera ebullición	Sin ebullición
t_{reposo}	2 horas	4 horas
Lavados	4 de 25 ml	6 de 25 ml

Tabla 17 Diseño de experimentos para evaluar Robustez del método

Finalmente, se pueden implementar controles de calidad aplicados a los parámetros significativos e incluir la incertidumbre que aportan tales parámetros a la incertidumbre global del mesurando, u_{robustez} .

Cálculo de la incertidumbre combinada

La incertidumbre combinada para la medición de la concentración de cloruro de sodio en porcentaje en masa, es función de las incertidumbres estándar previamente analizadas en las ecuaciones (39), (40), (41), (42) y (43):

$$u_{C_{NaCl}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{P1}}\right)^2 u_{m_{P1}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{P0}}\right)^2 u_{m_{P0}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m}\right)^2 u_m^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{AgCl}}\right)^2 u_{M_{AgCl}}^2 + \left(\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{NaCl}}\right)^2 u_{M_{NaCl}}^2 + u_{robustez}^2}$$

(44)

Las derivadas parciales correspondientes a los coeficientes de sensibilidad son:

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{P1}} = \frac{M_{NaCl}}{M_{AgCl} \times m} \quad (45)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m_{P0}} = -\frac{M_{NaCl}}{M_{AgCl} \times m} \quad (46)$$

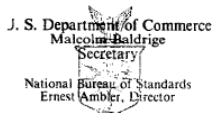
$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial m} = -\frac{(m_{P1} - m_{P0}) \times M_{NaCl}}{M_{AgCl} \times m^2} \quad (47)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{AgCl}} = -\frac{(m_{P1} - m_{P0}) \times M_{NaCl}}{M_{AgCl}^2 \times m} \quad (48)$$

$$\frac{\partial C_{NaCl}}{\partial M_{NaCl}} = \frac{(m_{P1} - m_{P0})}{M_{AgCl} \times m} \quad (49)$$

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre para el método Gravimétrico, usado en la caracterización de una solución que contiene cloruro de sodio, se obtiene una declaración completa de las fuentes de incertidumbre, que implica una trazabilidad metrológica a las unidades de gramo y mol del sistema internacional de unidades.

Anexo: Certificado del material de referencia de nitrato de plata



National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 978a

Assay-Isotopic Standard for Silver

This Standard Reference Material (SRM) is certified for use as an assay and isotopic standard. It consists of 0.25 g of silver nitrate, AgNO_3 , made from high purity silver metal and high purity nitric acid.

AgNO_3 , Silver Assay, weight percent	99.99 ± 0.02
Absolute Isotopic Abundance Ratio, $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$	1.07638 ± 0.00022
Isotopic Composition	
^{107}Ag , Atom Percent	51.8392 ± 0.0051
^{109}Ag , Atom Percent	48.1608 ± 0.0051
Silver Atomic Weight	107.86815 ± 0.00011

The indicated uncertainties are overall limits of error based on the sum of the 95 percent confidence limits for the means and allowances for the effects of known sources of possible systematic error.

The assay shown is based on the determination of silver in the dried silver nitrate in which most of the silver is determined gravimetrically as silver iodide and the remainder by isotope dilution mass spectrometry. Details of this procedure are published [1]. The molecular weight of silver nitrate employed in this calculation is 169.8731.

The absolute abundance ratio of $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ was determined by thermal ionization mass spectrometry. Mixtures of known $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$, prepared from nearly pure separated silver isotopes, were used to calibrate the mass spectrometers. Details of the preparation and measurements are described by Powell, L.J., Murphy, T.J., and Gramlich, J.W. "The Absolute Isotopic Abundance and Atomic Weight of a Reference Sample of Silver" [1].

The atomic weight of silver was calculated from the isotopic composition and nuclidic masses 106.905095 and 108.904754 from Wapstra and Bos [2].

The analytical measurements leading to the certification of this material were performed in the NBS Inorganic Analytical Research Division. Mass spectrometric measurements were made by J.W. Gramlich and L.J. Powell on calibration mixes prepared by T.J. Murphy. The purity of the separated isotopes and this SRM were determined by P.J. Paulsen, using spark source mass spectrometry.

Statistical analysis of the data was performed by K.R. Eberhardt, NBS Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to the certification were under the chairmanship of E.L. Garner of the NBS Inorganic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by L.J. Powell.

Gaithersburg, MD 20899
September 21, 1984

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

Standard Reference Material 978a was prepared from SRM 748, Silver Vapor Pressure, which is high purity silver metal (greater than 99.99 percent) in rod form. SRM 748 was used by V.E. Bower and R.S. Davis to redetermine the electrochemical equivalent of silver [3]. Based on their work and the silver data presented here, the silver Faraday was recalculated with a high level of accuracy [4]. A portion of the metal was converted to silver nitrate and used as the isotopic reference sample for the redetermination of the atomic weight of silver [1]. Silver nitrate is non-hygroscopic up to about 80 percent relative humidity. At this relative humidity, or above, it will attract water and form a saturated solution. While this salt would not normally be exposed to such high humidities, as a precaution, it should be dried before use. Drying either in an oven for 1 hour at 105 °C or for approximately 15 hours in a desiccator over $MgClO_4$ is satisfactory.

[1] Powell, L.J., Murphy, T.J., and Gramlich, J.W., J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.) 87(1), 9, (1982.)

[2] Wapstra, A.H. and Bos, K., At. Data Nucl. Data Tables, 19, 175 (1977).

[3] Bower, V.E. and Davis, R.S., J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.), 85(3), 175 (1980).

[4] Bower, V.E., Davis, R.S., Murphy, T.J., Paulsen, P.J., Gramlich, J.W., and Powell, L.J., J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.), 87(1), 21 (1982).

SRM 978a

Page 2

CAPITULO V MATERIALES DE REFERENCIA EN MÉXICO E INTEGRACIÓN DE SISTEMA DE GESTIÓN

Esquema de desarrollo, producción y certificación de materiales de referencia en México

Con el objetivo de dar respuesta a la demanda de materiales de referencia que tiene México, el Centro Nacional de Metrología (CENAM) como máxima autoridad nacional en el ámbito de las medidas, propuso un esquema con jerarquías metroológicas según las necesidades propias de cada nivel. Con el cual, se espera ampliar la disponibilidad nacional de materiales de referencia; de esta manera dar respuesta a la demanda del país y así contribuir a la mejora continua de la calidad de las mediciones químicas.

Este esquema se ve reflejado en la Ley de Infraestructura de la Calidad, específicamente en: el Artículo 99, donde se presenta de quien es responsabilidad la trazabilidad metroológica en México y el 102 donde se habla del uso de los MRC y quienes son responsables de ellos en el país (Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión, 2020).

Artículo 99 *El **Centro Nacional de Metrología** y los **Institutos Designados de Metrología** tienen a su cargo el desarrollo, la conservación metroológica y la mejora de los patrones nacionales de medida, los cuales constituyen el origen de la trazabilidad de las medidas que se realizan en el país hacia el Sistema General de Unidades de Medida.*

Artículo 102. *Los materiales de referencia certificados sirven de base para asignar valores de magnitud a patrones de medida o materiales de referencia para la clase de magnitud concerniente para asegurar la trazabilidad de las mediciones.*

*El **Centro Nacional de Metrología** y los **Institutos Designados de Metrología** son autoridades reconocidas por la Secretaría para emitir la documentación técnica,*

certificación, que acompañará a un material de referencia certificado cuando este cumpla con la presente Ley.

Cuando se cuente con un material de referencia certificado por algún Instituto Nacional de Metrología o Instituto Designado de Metrología de algún país participante en el Arreglo, se considerará como reconocido por la Secretaría, previa opinión del Centro Nacional de Metrología o del Instituto Designado de Metrología que corresponda.

Cuando sea insuficiente la existencia de materiales de referencia certificados en el país, la Secretaría autorizará previa opinión del Centro Nacional de Metrología o de los Institutos Designados de Metrología el uso de materiales de referencia producidos por terceros de acuerdo con lo previsto en el Reglamento de esta Ley.

Este esquema busca crear una estructura de trazabilidad metrológica para la unidad de cantidad de sustancia, similar a la existente en las demás dimensiones; donde los patrones primarios están a cargo del CENAM y tienen la menor incertidumbre declarada, los siguientes eslabones de la cadena permiten la propagación de la exactitud en la medida. Así la trazabilidad metrológica se construye por medio de comparaciones, de forma que se difunda la medida partiendo de los patrones primarios, hasta llegar a los usuarios finales con una mayor incertidumbre declarada que el respectivo patrón; todo esto a través de materiales de referencia.

Se busca crear esta cadena integrando organizaciones con la capacidad de producir las referencias que demanda el país, cumpliendo con los requerimientos de homogeneidad, estabilidad y exactitud según los requerimientos de la norma ISO 17034 (ISO, 2016), además cumpliendo con los lineamientos de la norma ISO 17025 (ISO/IEC, 2017). Dicho esquema involucra las organizaciones del Sistema Nacional de Infraestructura de la Calidad:

- **Dirección General de Normas DGN:** Desarrollando normas que den soporte a los avances comerciales y tecnológicos que requiere el país y

actualizando las existentes para mantenerlas alineadas a los mismos objetivos.

- **Centro Nacional de Metrología CENAM:** Dando soporte técnico a todas las organizaciones que hagan parte de este esquema, garantizando su idoneidad para producir y abastecer las referencias primarias necesarias. Además, participa evaluando y certificando los materiales de referencia con las más altas cualidades metroológicas, producidos por terceros.
- **Entidad Mexicana de Acreditación EMA:** Evaluando y acreditando el cumplimiento con la normativa aplicable: *NMX-EC-17025-IMNC-2018 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración* y *NMX-EC-17034-IMNC-2018 Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*.

En el Simposio de Metrología de 2006, se presentó el esquema propuesto para conseguir la trazabilidad metroológica en las medidas químicas en México, ver

Figura 15 (Mitani Nakanishi & Echeverría Villagómez, 2006).

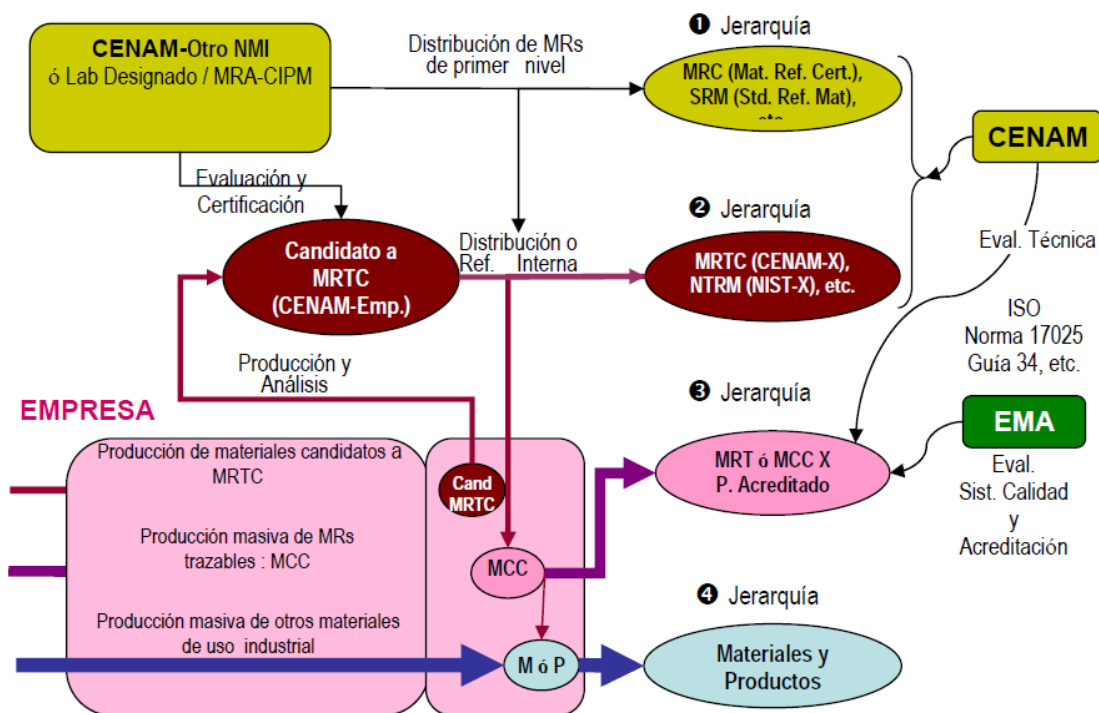


Figura 15: Esquema para la producción, desarrollo, certificación y distribución de MRs en México (Mitani Nakanishi & Echeverría Villagómez, 2006)

Esta figura muestra como hacen sinergia las organizaciones del Sistema Nacional de Infraestructura de la Calidad, con el objetivo de generar materiales de referencia en los niveles de exactitud requeridos por el país. Para lo cual es necesario un trabajo coordinado donde sean establecidos con claridad los roles y responsabilidades de cada uno de los implicados. En este esquema se presentan las cuatro diferentes jerarquías según la incertidumbre de cada material; los responsables de su producción, distribución y certificación; además, establece quien o quienes evaluarán su conveniencia tanto técnica como la del sistema de gestión.

Material de referencia certificado, MRC

Es el de más alto nivel metrológico, clasificado como de jerarquía 1, es desarrollado y certificado por el CENAM o un laboratorio designado, normalmente a través de métodos primarios. Este tipo de materiales son producidos por los Institutos Nacionales de Metrología (INM) cumpliendo los lineamientos del Arreglo de Reconocimiento Mutuo promovido por el CIPM – BIPM, el cual establece:

- Participar en comparaciones internacionales para demostrar su capacidad
- Evaluar su competencia técnica y su sistema de calidad bajo las normas ISO/IEC 17025 e ISO 17034 y aprobar bajo una evaluación de pares por científicos de los INM de otros países
- Recibir el aval de la Organización Regional de Metrología que le corresponda para declarar sus capacidades de medición y calibración (CMCs) del BIPM.

Materiales de Referencia Trazables Certificados, MRTC

Clasificado en la jerarquía 2, al igual que el anterior MR este lo certifica el CENAM, la diferencia está en que los MRTC son producidos por un tercero, es decir, un Instituto Designado de Metrología. El Instituto Designado de Metrología que produce los MRTC debe tener la capacidad técnica de lograr resultados de altas cualidades metrológicas de sus MR, evaluando su homogeneidad, estabilidad y exactitud, cumpliendo los requerimientos normativos aplicables: ISO/IEC 17025 e ISO 17034.

Este instituto es responsable de producir, desarrollar y caracterizar los MRTC. El CENAM evalúa las capacidades técnicas y el sistema de calidad implementado por el productor; si la evaluación es satisfactoria, es el CENAM quien emite el certificado para dicho material.

Debido a que el aval es dado por el CENAM, los MRTC entran en las capacidades del CENAM como INM, forman parte del alcance de las evaluaciones de pares a las que se somete el CENAM, conforme a las normas: ISO/IEC 17025 e ISO 17034. De esta misma manera, los MRTC pueden ser utilizados en comparaciones internacionales con otros INM.

Materiales de Referencia Trazables MRT o Materiales de Referencia para Control de Calidad MCC

Estos son clasificados como de jerarquía 3; sus productores son análogos a los laboratorios secundarios de calibración, permitiendo de esta manera ampliar la base de la pirámide de trazabilidad metrológica, y con ello la cobertura metrológica en la unidad de cantidad de sustancia. La trazabilidad metrológica de estos materiales se establece por medio de comparaciones con materiales de jerarquía superior o una referencia acordada internacionalmente, trazable al SI. El productor de MRT es responsable de la asignación del valor de la propiedad de interés y su incertidumbre.

Los candidatos a productores de MRT, deben tener la capacidad de generar y evaluar materiales con cualidades metrológicas suficientes para ser usados como referencia. El productor debe demostrar competencia técnica conforme a la norma ISO /IEC 17025 y lograr la acreditación en ISO 17034, dada por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), la evaluación técnica en dicha acreditación es responsabilidad del CENAM. Esta acreditación sirve para demostrar la homogeneidad, estabilidad y exactitud de los MRT y lograr materiales trazables y confiables dentro de los alcances e incertidumbres declaradas.

Materiales y productos de uso y consumo, M

Pertenecen a la jerarquía 4, son materiales de uso interno por parte de las empresas, no son ni deben ser usados como referencias.

Como se presentó en el capítulo IV (ver Tabla 10 Normas mexicanas para la determinación de cloruros en alimentos) en México existen normas que aplican métodos con el potencial de ser primarios y laboratorios de ensayo acreditados bajo ISO/IEC 17025 que aplican dichas normas. La propuesta de esta tesis busca que esos laboratorios desarrollen métodos primarios, para participar como productores de MRT. Para cumplir los requerimientos de calidad de los productores de MRT, se presenta una propuesta de integración de las normas ISO /IEC 17025 e ISO 17034.

Sistema de Gestión Integrado, SGI

En esta sección se presenta la propuesta de integración de las normas ISO/IEC 17025 e ISO 17034, a través de un sistema de gestión cuyo alcance sea la producción de materiales de referencia, mediante la implementación de métodos primarios para la caracterización de los mismos; para este caso de estudio el método gravimétrico.

El modelo de integración propuesto se basa en la estructura de ISO/IEC 17025 y se presenta en la Figura 16, el cual sigue la estructura del ciclo de Deming: Planear, Hacer, Ejecutar y Actuar.

En la siguiente sección se presenta con mayor detalle cada parte de la estructura del SGI y como se relacionan los requisitos de ambas normas.



Figura 16 Diagrama estructural del SGI

Requisitos básicos del SGI

Para iniciar debemos estructurar el núcleo del sistema de gestión integrado, el cual está conformado por los requisitos que se presentan en la Tabla 18.

ISO / IEC 17025	ISO 17034
4. Requisitos generales	4. Requisitos generales
4.1 Imparcialidad	4.2 Imparcialidad
4.2 Confidencialidad	4.3 Confidencialidad
5. Requisitos relativos a la estructura	5. Requisitos relativos a la estructura
5.1 Entidad legal	5.1 Entidad legal
5.3 Alcance del SG	8.1.2.1 y 8.1.2.2 Alcance del SG
5.4 Instalaciones donde aplica el SG	5.2 Instalaciones donde aplica el SG
5.5 a). Definir estructura organizacional	5.3 a). Descripción de la situación jurídica y definir la estructura organizacional

5.3 b). Definir las partes de la organización que cubren el SG para la producción de MR

-

8.2 a) Política de calidad

Tabla 18 Requisitos centrales del SGI

Requisitos generales

Presentan los requisitos básicos para establecer una operación y cultura organizacional, fundamentada en la imparcialidad y la confidencialidad. Para demostrar imparcialidad es necesario realizar un análisis de riesgo detallado, que permita identificar las amenazas a la toma de decisiones basadas en criterios objetivos. En el caso de la confidencialidad los requisitos de ambas normas no son iguales, lo que enriquece los criterios para asegurar el manejo de la información.

Requisitos relativos a la estructura

Se refiere a los requisitos necesarios para demostrar que es una organización constituida legalmente para los alcances declarados en el SGI.

Al definir el alcance del SGI se debe establecer de manera clara y objetiva la capacidad del laboratorio para realizar los ensayos y dar valor a las propiedades de los materiales de referencia, desarrollando sus actividades en conformidad con los requisitos establecidos en las normas ISO/IEC 12705 e ISO 17034; que para el caso de estudio aquí presentado se implementa el método gravimétrico para la determinación de cloruros en alimentos.

Además, se debe definir en qué lugares realizará las actividades que comprende el SGI y cuál es la estructura organizacional.

Es importante que las actividades de las cuales la organización es responsable legalmente, incluyan tanto las actividades de laboratorio de ensayo que forman parte del alcance de ISO/IEC 17025, como las actividades de productor de materiales de referencia que se encuentran dentro del alcance de ISO 17034. Hay que tener en cuenta que el SGI es aplicable a todas las instalaciones donde se llevarán a cabo las actividades que forman parte de este alcance integrado.

Se recomienda implementar un enfoque de procesos al definir la estructura organizacional, donde se identifiquen los los procesos que conforman la organización, las actividades que se realizan en cada proceso, las interacciones con otras áreas, las entradas y las salidas de cada proceso.

Política de calidad

Aunque este requisito no lo incluye la norma ISO/IEC 17025, vale la pena en la definición de la política de calidad incluir los objetivos y compromisos relacionadas al laboratorio de ensayo.

Requisitos relacionados con Planear

Una vez establecidas las bases del SGI, se continúa con la construcción de la estructura basada en el ciclo de Deming. Empezando por la planeación, que incluye definir responsabilidades, autoridades, recursos para el personal, y acciones para abordar riesgos y oportunidades. Los requisitos relacionados con la planeación en el sistema de gestión integrado se presentan en la Tabla 19.

ISO / IEC 17025	ISO 17034
5.2 Responsabilidad general	5.3 e) Responsabilidad general
5.7 Responsabilidades de la dirección	5.4 Responsabilidades de la dirección
-	a) mecanismos de comunicación internos y externos
a) comunicación del SG	b) y c) comunicación del SG
b) garantizar la integridad del SG cuando hay cambios	-
Responsabilidad y autoridad	Responsabilidad y autoridad
5.5 b) Responsabilidades y autoridades	5.3 c) Responsabilidades y autoridades
5.6 Personal y recursos el SGI	5.3 f) y 5.3 d) Personal y recursos para el SGI
8.5 Acciones para abordar riesgos y oportunidades	8.8 Acciones para abordar riesgos y oportunidades

Tabla 19 Requisitos de Planeación en el SGI

Responsabilidad de la dirección

Los roles directivos son fundamental para contar con un sistema de gestión robusto y efectivo que opere en toda la organización. Para este caso particular resulta necesario definir: quién tiene la responsabilidad general del laboratorio de ensayo y quién la de las operaciones técnicas para la producción de materiales de referencia; con qué recursos cuenta cada dirección y qué autoridades tiene cada quien.

Algunos requisitos no los comparten ambas normas, pero resulta conveniente aplicarlo a todo el sistema de gestión integrado, por ejemplo: ISO 17034 le da la responsabilidad a la dirección de establecer mecanismos de comunicación internos y externos, e ISO/IEC 17025 pide a la dirección asegurar la integridad del SG cuando se planifican e implementan cambios en este.

Responsabilidad y autoridad

Una parte muy importante en la planeación de cualquier proyecto es establecer que recursos humanos se requieren; para definir la necesidad de personal en la organización es de gran ayuda basarse en la estructura organizacional hecha con un enfoque de procesos, de esta manera se facilita la identificación de las responsabilidades y autoridades que son necesarias para operar bajo los requerimientos del SGI. Finalmente, con un enfoque de procesos adecuado, una vez definido el personal requerido se facilita asignar los recursos necesarios para operar.

Acciones para abordar riesgos y oportunidades

Según la nueva estructura de las normas ISO al planifica el SG se debe considerar el contexto y las partes interesadas, y determinar los riesgos y las oportunidades; sin embargo, las normas que nos ocupan no incluyen un análisis del contexto y partes interesadas. Resulta conveniente en este numeral analizar el contexto de la organización y las necesidades y expectativas de las partes interesadas. El análisis DOFA (Debilidades Oportunidades Fortalezas Amenazas) es una metodología adecuada para identificar riesgos y oportunidades, relacionadas con el contexto interno y externo de la organización. Analizar las necesidades y expectativas de las partes interesadas desde un enfoque de riesgos y oportunidades puede llevar a una

ampliación del alcance de la organización, al considerar nuevos: clientes, métodos, equipos y otras posibilidades que resulten del ejercicio.

Al igual que en los requisitos relacionados con los recursos, desarrollar el análisis de riesgos y oportunidades siguiendo la estructura organizacional, construida con un enfoque de procesos, permite una cobertura sistemática.

Requisitos relacionados con Hacer

Según el ciclo de Deming al finalizar la planeación se continúa con la etapa de la ejecución, en la cual se incluyen los requisitos relacionados con: los recursos, la operación y la documentación del SGI. Los requisitos relacionados con el Hacer se presentan en la Tabla 20.

ISO / IEC 17025	ISO 17034
6. Requisitos relativos a los recursos	6. Requisitos relativos a los recursos
6.1 Generalidades	-
6.2 Personal	6.1 Personal
6.3 Instalaciones y condiciones ambientales	6.4 Instalaciones y condiciones ambientales
6.4 Equipamiento	6.3 Provisión de equipos, servicios y suministros
6.5 Trazabilidad metrológica	7.9 Trazabilidad metrológica de valores certificados
6.6 Productos y servicios suministrados externamente	6.6 Subcontratación
7. Requisitos del proceso	7. Requisitos técnicos y de producción
7.1 Revisión de solicitudes, ofertas y contratos	4.1 Asuntos contractuales
7.2 Selección, verificación y validación de métodos	
7.3 Muestreo	
7.4 Manipulación del ítem de ensayo o calibración	7.4 Manipulación y almacenamiento del material
7.5 Registros técnicos	7.16 Control de los registros de la calidad y técnicos

7.6 Evaluación de la incertidumbre de medición	
7.7 Aseguramiento de la validez de los resultados	
7.8 Informe de resultados	7.8 Integridad de los datos y evaluación
7.11 Control de los datos y gestión de la información	7.14 Documentos y etiquetas del MR
	7.1 Requisitos generales
	7.2 Planificación de la producción
	7.3 Control de la producción
	7.5 Procesamiento del material
	7.6 Procedimientos de medición
	7.7 Equipo de medición
	7.10 Evaluación de la homogeneidad
	7.11 Evaluación y seguimiento de la estabilidad
	7.12 Caracterización
	7.13 Asignación de valores de la propiedad y sus incertidumbres
	7.15 Servicio de distribución

Documentos del SG	Documentación del SG
8.2 Documentación del SG	8.3 Documentación general del SG
8.3 Control de documentos del SG	8.4 Control de documentos del SG
8.4 Control de registros	8.5 Control de los registros

Tabla 20 Requisitos de Ejecución en el SGI

Requisitos relativos a los recursos

Los recursos necesarios son: humanos, de infraestructura, equipamiento, sistemas, servicios de apoyo, y otros que sean necesarios para el desarrollo adecuado de las actividades. Algunas consideraciones al respecto son:

- En relación a los recursos humanos es necesario que se cuente con suficiente personal competente para desempeñar sus funciones, entendiendo competente como aquel que cumple los requisitos de educación, capacitación, habilidades y experiencia.

- En cuanto a las instalaciones y condiciones ambientales, hay que tener en cuenta que el ensayo o material de referencia se ve seriamente afectado por las condiciones del ambiente; por lo cual, es muy importante garantizar el estado adecuado de las instalaciones, y las condiciones ambientales de los lugares donde se lleven a cabo las actividades que comprometan la calidad de los resultados.
- Para garantizar que el equipamiento, los servicios y los suministros son los apropiados, las especificaciones estarán claras desde la solicitud de compra; y es necesario implementar una metodología apropiada para garantizar que se cumplen las especificaciones previstas antes de su uso.
- La trazabilidad metrológica hace parte de los recursos que son necesarios para la operación. Esta no solo se debe establecer para los resultados principales, sino también para los secundarios.
- Los productos y servicios suministrados externamente son parte de los recursos regulados por las normas aplicables. La norma ISO 17034 permite subcontratar parte del proceso; siempre y cuando se cumplan los requisitos del SGI, se tenga evidencia de la competencia del subcontratista, y se cuente con personal competente para evaluar las actividades subcontratadas.
- Para el resto de productos, servicio y suministrados externamente que afectan la calidad de los resultados se aplican los criterios de ambas normas sin distinción para todo el SGI.

Requisitos técnicos y de producción

Los requisitos técnicos de un laboratorio de ensayo y los de un productor de materiales de referencia en general son específicos para cada actividad; sin embargo, aplicar algunos requisitos en ambos sistemas puede ayudar en la implementación de controles y en la mejora de la calidad en ambos casos.

Documentos del SG

La organización debe establecer una metodología para generar los documentos pertinentes para la operación y gestión del sistema integrado; que incluya emisión, revisión, identificación, distribución, uso, conservación y disposición final.

Requisitos relacionados con Verificar

El ciclo de Deming continúa con la etapa de verificar, es decir comprobar que lo ejecutado satisface los planes. Esa verificación se logra analizando las quejas, el trabajo no conforme, los resultados de auditorías y la revisión por la dirección. Los requisitos relacionados con la verificación en el sistema de gestión integrado se presentan en la Tabla 21.

ISO / IEC 17025	ISO 17034
7.9 Quejas	7.18 Quejas
7.10 Trabajo no conforme	7.17 Gestión del trabajo no conforme
8.8 Auditoría interna	8.7 Auditoría interna
8.9 Revisión por la dirección	8.6 Revisión por la dirección

Tabla 21 Requisitos de verificación en el SI

Quejas

Dentro de los requisitos para gestionar las quejas la norma ISO 17034 incluye uno que hace parte del contexto social actual, “*La investigación y decisión sobre las quejas no debe resultar en acciones discriminatorias*”: Es importante el compromiso de la organización para que las acciones desarrolladas estén libres de discriminación de cualquier índole.

Trabajo no conforme

Para atender una no conformidad es necesario contar con un equipo multidisciplinario, para analizar las posibles causas y los riesgos que aún se encuentren latentes; la rigurosidad del análisis de causa raíz debe ser proporcional con el impacto de la no conformidad.

Auditoría interna

Se deben llevar a cabo auditorías planificadas para establecer la conformidad del Sistema de Gestión Integrado con el alcance declarado y con los requisitos de las normas ISO/IEC 17025 e ISO 17034.

Las auditorías integradas del sistema de gestión, se realizarán con base en las directrices establecidas en la norma ISO 19011:2018 *Directrices para la auditoría de los sistemas de gestión*, que incluye entre otras recomendaciones: la gestión de un programa de auditoría, la realización de una auditoría y la competencia y evaluación de los auditores.

En el momento de diseñar el sistema de gestión integrado, es necesario considerar que, aunque la norma ISO 17034 incluye en sus requisitos establecer un procedimiento de auditoría interna y definir la capacitación e idoneidad de los auditores, que no los incluye la ISO/IEC 17025; se debe dar cumplimiento a en todo el sistema de gestión integrado.

Revisión por la dirección

La mayoría de los requisitos son iguales, aunque tiene otros complementarios que pueden aplicarse al SGI y así enriquecer el ejercicio. Por ejemplo:

- ISO 17034 requiere un procedimiento para esta actividad.
- ISO/IEC 17025 recomienda como entrada a la revisión las salidas de la revisión por la dirección anteriores.
- ISO 17034 recomienda como entrada informes del personal de dirección y de supervisión.
- ISO/IEC 17025 especifica las salidas esperadas de la revisión por la dirección.

Requisitos relacionados con Actuar

El ciclo de Deming se cierra con Actuar, que se refiere a las acciones que se deben implementar para corregir las desviaciones detectadas en la etapa de Verificar; aquí se incluyen los requisitos de mejora y acciones correctivas. Los requisitos relacionados con Actuar en el SGI se presentan en la Tabla 22.

ISO / IEC 17025	ISO 17034
8.6 Mejora	8.10 Mejora 8.11 Retroalimentación de clientes
8.7 Acciones correctivas	8.9 Acciones correctivas

Tabla 22 Requisitos de Actuación en el SI

Mejora

La norma ISO 17034 da mayor detalle para el manejo de las acciones de mejora, recomienda documentar un plan para implementar estas acciones, y al finalizar evaluar las acciones implementadas. Esos requisitos adicionales es conveniente aplicarlos de forma general en el SGI.

Acciones correctivas

Solo la norma ISO 17034 establece que:

- Se requiere una política, procedimiento y designación de responsabilidades y autoridades para la implementación de estas acciones.
- Se requiere seguimiento de las acciones correctivas, y deja la posibilidad de ejecutar auditorías para verificar la eficacia de las acciones.

La eficacia de las acciones correctivas depende en gran medida del análisis de causa raíz, es fundamental aplicar metodologías adecuadas para desarrollar el análisis de causa raíz en el alcance pertinente según la consecuencia de la no conformidad; las acciones correctivas implementadas deben ser proporcionales a los riesgos encontrados.

El modelo de integración propone: basarse en los requisitos de la norma ISO/IEC 17025; los cuales se integran con los requisitos equivalentes y complementarios de la norma ISO 17034; y finalmente, complementar el sistema de gestión integrado con los requisitos únicamente aplicables a la norma ISO 17034. Los requisitos exclusivos de ISO 17034 básicamente se refieren a las cuestiones técnicas y del proceso, propias de los productores de materiales de referencia. Un esquema general del modelo de integración se presenta en la Figura 17.

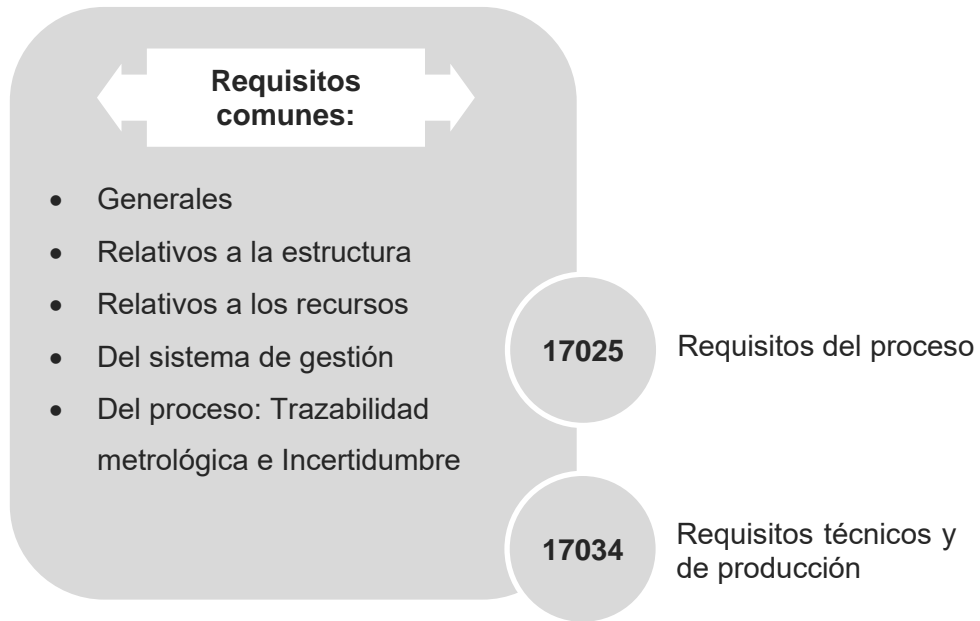


Figura 17 Diagrama general del modelo de integración

CONCLUSIONES

Al estudiar la problemática que se vive en el área de la metrología química, se identifica que los Materiales de Referencia Certificados son la base de toda la infraestructura necesaria para garantizar la evaluación de la conformidad en las medidas químicas. Siendo los MRC aquellos caracterizados por un procedimiento válido metrologicamente para una o más propiedades específicas, esto no implica que el método sea un método primario. Sin embargo, el BIPM por medio del CCQM ha definido 5 métodos con la posibilidad de ser considerados primarios para la medida de cantidad de sustancia (Gravimetría, titulometría, dilución isotópica con espectrometría de masas, Coulombimetría y determinación de la depresión del punto de congelación); es decir, que tienen la más alta calidad metroológica y por los cuales se pueden llegar directamente a la unidad de mol. Siendo estos métodos los más adecuados para caracterizar materiales de referencia certificados y construir la cadena de trazabilidad metroológica en las medidas químicas.

La implementación del sistema de gestión integrado ISO/IEC 17025 e ISO 17034 facilita la asignación de valores a materiales de referencia, siendo los requisitos de estas normas aplicables a cualquier método para asignar valor. Queda demostrada la necesidad de cumplir con ISO/IEC 17025 para obtener el valor asignado, y que al cumplir los requisitos técnicos de ISO/IEC 17025 se cubre gran parte de los requisitos técnicos de ISO 17034.

Dentro de los requisitos que la norma ISO 17034 tiene para el valor asignado del material de referencia, se encuentra, establecer la trazabilidad metroológica y la incertidumbre de medida; con esta propuesta de sistema de gestión integrado, ambas propiedades del valor medido satisfacen las directrices dadas en la norma ISO/IEC 17025; por lo tanto, demuestran la calidad de la medición, debido a que:

- La incertidumbre es un parámetro numérico objetivo que demuestra cuantitativamente la calidad de la medida,

- Una cadena de trazabilidad metrológica completa y confiable, hasta la unidad correspondiente del sistema internacional, da respaldo y fundamento a la cuantificación de la incertidumbre.

Se estableció un modelo de sistema de gestión integrado, aplicable a las organizaciones que tengan la capacidad de implementar un método primario para la caracterización de materiales de referencia, con un caso de estudio particular para la determinación de cloruro de sodio en alimentos por el método gravimétrico, el cual:

- se fundamenta en la estructura de la norma ISO/IEC 17025,
- continúa identificando los requisitos equivalentes y complementarios de la norma ISO 17034 para ser integrados a los de la norma ISO/IEC 17025,
- finaliza integrando los requisitos exclusivamente aplicables a ISO 17034

Los laboratorios de ensayo acreditados bajo la norma ISO/IEC 17025, que implementen métodos con la posibilidad de ser primarios, tienen una ventaja para participar en la producción de materiales de referencias secundarios, pues tienen camino avanzado para dar cumplimiento a:

- Desarrollar el método con los más altos estándares metrológicos, de forma que sea posible describir completamente su operación, obteniendo una declaración completa de la incertidumbre; y obteniendo un resultado trazable a las unidades del sistema internacional, esquematizado en una carta de trazabilidad metrológica para el método.
- Implementar un sistema de gestión de calidad que cubra los requerimientos normativos de la ISO/IEC 17025 e ISO 17034.

Este trabajo de tesis presenta los fundamentos para que los Productores de Materiales de Referencia cumplan la responsabilidad que comparten de ofrecer servicios con validez técnica, en el marco de la evaluación de la conformidad, demostrando su apego a la normativa ISO/IEC 17025 e ISO 17034. La calidad de las medidas químicas se apoya en la confiabilidad y uniformidad de las mediciones,

y su fundamento está establecido en la trazabilidad metrológica y en la incertidumbre de medida.

La normativa mexicana incluye el método de Mohr para la determinación de cloruros en alimentos y existen varios laboratorios acreditados bajo la norma ISO / IEC 17025 que aplican dicha metodología; es decir, lo desarrollan bajo estándares de confiabilidad dentro de la Infraestructura de la Calidad y forman parte de la evaluación de la conformidad en México. Estos laboratorios tienen la oportunidad de desarrollar mediciones de mayor calidad metrológica y convertirse en proveedores de materiales de referencia.

Si bien el método de Mohr se usa un MRC para obtener el valor de concentración de cloruro de sodio, este es independiente del valor medido, lo que le permite ser considerado como método primario, según la definición propuesta por el CCQM. Tiene altas cualidades metrológicas y su operación puede ser completamente descrita y entendida, lo cual se evidencia en la declaración completa de la incertidumbre, de forma que el resultado lleve a las unidades del sistema internacional, como se desarrolló en el capítulo IV.

El método gravimétrico, si bien requiere nitrato de plata de alta pureza, no es necesaria una referencia para construir la cadena de trazabilidad metrológica, por lo que se tiene un camino directo a la unidad de masa, y usando el peso molecular llegar a cantidad de sustancia. El CCQM a incluido el método gravimétrico con la posibilidad de ser considerado primario, al tener altas cualidades metrológicas, poder describir completamente su operación, lo cual se evidencia en la declaración completa de la incertidumbre; de forma que el resultado lleve a las unidades del sistema internacional, como lo podemos ver en la segunda sección del capítulo IV.

No es factible contar con todos los materiales de referencia certificados o materiales de referencia trazables a MRC, para todas las necesidades de medición diarias del país, por lo que la labor de los laboratorios para demostrar la trazabilidad metrológica de una medición por medio de MRC es ardua, ya que no siempre existe un material de referencia certificado apropiado. Por lo que participar en los

esquemas propuestos para ampliar la diseminación de la trazabilidad metrológica en las medidas químicas, es una oportunidad de desarrollo propio y de México.

BIBLIOGRAFÍA

- Arce Osuna, M. (octubre de 2014). Metrología Química, MRC para asegurar la calidad de las mediciones en fármacos. Ciudad de México, México.
- Beck II, C. M. (1997). Toward a revival of classical analysis. *Metrologia*, 19-30.
- Bièvre, P. D., & Peiser, H. S. (1997). Basic equations and uncertainties in isotope-dilution mass spectrometry for traceability to SI of values obtained by this primary method. *Fresenius J Anal Chem*, 523-525.
- BIPM. (1889). *Première Conférence Générale des Poids et Mesures*. Paris: BIPM.
- BIPM. (2006). *El Sistema Internacional de Unidades SI* (8 ed.). Paris, Francia. Recuperado el 07 de 06 de 2014
- Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión. (2012). *Ley Federal sobre metrología y normalización*. México D.F.: DOF.
- Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión. (2020). *Ley de Infraestructura de la Calidad*. DOF.
- CCQM. (1995). *Report of the 1st Meeting*. Paris: BIPM.
- CCQM. (1996). *Report of the 2nd Meeting*. Paris: BIPM.
- CCQM. (1997). *Report of the 3rd Meeting*. Paris: BIPM.
- CCQM. (1998). *Report of the 4th Meeting*. Paris: BIPM.
- CCQM. (1999). *Report of the 5th Meeting*. Paris: BIPM.
- CGPM. (1921). *Comptes rendus des séances de la sixième conférence générale des poids et mesures*. Paris: BIPM.
- CGPM. (1927). *Comptes rendus des séances de la septième conférence générale des poids et mesures*. Paris.
- CGPM. (Marzo de 2018). *Comptes rendus de la 26e réunion de la Conférence générale des poids et mesures*. BIPM. Recuperado el 17 de 06 de 2014, de <http://www.bipm.org/>
- CIPM. (2020). *Procès-verbaux de la 109e session du Comité international des poids et mesures, 2020*. Paris: BIPM.

- copyright BIPM. (s.f.). Recuperado el 21 de 09 de 2012, de www.bipm.org/en/si/base_units/
- Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química y física*. Barcelona: Diaz de Santos Ediciones.
- EMA / CENAM. (Abril de 2018). *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica*.
- Emons, H., Fajgelj, A., van der Veen, A., & Watters, R. (2006). New definitions on reference materials. *Accred Qual Assur*, 576-578.
- EURACHEM / CITAC. (2012). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*.
- Gills, T. E., Dittman, S., Rumbles, J. R., Brickenkamp, G. L., Harris, G. L., & Trahey, N. M. (February de 2001). NIST Mechanisms for Disseminating Measurements. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106, 315-340.
- IMNC. (2009). Vocabulario Internacional de Metrología. *NMX-Z-055-IMNC-2009*. México D.F.
- ISO. (2009). Guía 34: 2009. *Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*. ISO.
- ISO. (2016). 17034. *Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*. ISO.
- ISO/IEC. (2017). 17025. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. ISO.
- IUPAC. (2011). Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 1873-1935.
- IUPAC. (2011). *Project 2001-010-3-500 Metrological traceability of measurement results in chemistry*. IUPAC.
- Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Longman Scientific & Technical.
- Källgen, H., Magnusson, B., Pendrill, L., Lauwaars, M., & Taylor, P. (07 de Noviembre de 2003). Role of measurement uncertainty in conformity

- assessment in legal metrology and trade. *Accreditation and Quality Assurance*, 541-547.
- King, B. (1997). Review of the potential of titrimetry as a primary method. *Metrologia*, 77-82.
- Máreássy, M., Pratt, K. W., & Spitzer, P. (2009). Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologia*, 199-213.
- Mitani Nakanishi, Y., & Echeverría Villagómez, S. (25 de Octubre de 2006). Esquema para desarrollo, producción, certificación y distribución de materiales de referencia en México y propuesta para su implementación. *Simposio de Metrología 2006*. El Marqués, Querétaro: CENAM.
- Moreno Ramírez, G. (s.f.). Certificación de una disolución de cloruro de sodio por el método gravimétrico. *Metrología de Materiales Metálicos, CENAM*.
- Nava Jaimes, H., & Pezet Sandoval, F. (2003). *El Sistema Internacional de Unidades (SI)*. Centro Nacional de Metrología.
- Quinn, R. K. (1997). The Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: a brief review of its origin and present activities. *Metrologia*, 1-5.
- Quinn, T. J. (1997). Primary methods of measurement and primary standards. *Metrología*, 61-65.
- Richter, W. (1997). Primary methods of measurement in chemical analysis. *Accred Qual Assur*, 354-359.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (1982). NMX-328-S-1981. *Alimentos para humanos - Determinación de cloruro de sodio en margarinas*. México: Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2007). NMX-F-165-SCFI-2007 *Alimentos – Margarinas para uso industrial – Especificaciones*.
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1995). *Química Analítica*. McGraw-Hill.