



PROYECTO ALCOREF 16RPT02



El Programa Europeo de Metrología para la Innovación y la Investigación (EMPIR) coordina proyectos de investigación para abordar grandes desafíos, mientras apoya y desarrolla el sistema SI de unidades de medida

OBJETIVO: Desarrollar las capacidades de los diferentes INM para producir regularmente materiales de referencia certificados de etanol en agua para la aprobación y la verificación de los instrumentos destinados a medir la concentración de alcohol en aire espirado (etilómetros)

DEFINICIÓN MR (VIM-3ª edición (2012))

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**

DEFINICIÓN MRC (VIM-3ª edición (2012))

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos



WP1

- Desarrollo de las capacidades de producción de Materiales de Referencia Certificados de etanol en agua

CEM

WP2

- Estudio de viabilidad para la certificación de etanol en materiales de referencia de agua

WP3

- Comparaciones interlaboratorio

WP4

- Creación de impacto

WP5

- Gestión y coordinación



OBJETIVO PRINCIPAL DEL WP1

Establecer los procedimientos para la preparación gravimétrica de las soluciones de etanol en agua

Tarea 1.1: Establecimiento de los prerequisites para la producción de los MRC de etanol en agua

Tarea 1.2: Desarrollo de los procedimientos de pesaje y embotellado. Estimación de las incertidumbres



Tarea 1.1: Establecimiento de los requisitos para la producción de los MRC de etanol en agua

A1.1.1 - A1.1.2: Identificación de las concentraciones, volúmenes, incertidumbres máximas y los posibles usuarios finales

IDENTIFICADOR	Concentración de etanol en aire esalado (mg/L)	Concentración máscica de etanol en agua a 20 °C (g/l)	U (k=2) (g/L)	VOLUMEN FINAL (L)
CEM-1	0,150	0,385 9	0,001 0	2
CEM-2	0,200	0,514 6	0,001 3	2
CEM-3	0,250	0,643 2	0,001 6	2
CEM-4	0,400	1,029 2	0,002 6	2
CEM-5	0,600	1,543 8	0,003 9	2
CEM-6	0,700	1,801 1	0,004 5	2
CEM-7	0,950	2,444 3	0,006 1	2
CEM-8	1,500	3,859 4	0,009 6	2
CEM-9	2,700	6,946 9	0,017 4	2

POTENCIALES USUARIOS FINALES	
REPARADORES	DRÄGER SAFETY HISPANIA, S.A. TRAFFIC TECHNOLOGY GROUP (GTT)
LABORATORIOS DE VERIFICACIÓN	LABORATORIO DE ETILÓMETROS DEL CEM
	LGAI TECHNOLOGICAL CENTER, S.A. (APPLUS)
	LABORATORIO OFICIAL DE METROLXÍA DE GALICIA (LOMG)
INDUSTRIA	ALCOLOCK, FRANCIA



A1.1.4: Procedimiento de limpieza y secado del material



- Lavado en termodesinfectadora
- Enjuague con agua destilada
- Secado a temperatura ambiente
- Secado total en estufa a 60 °C durante, al menos, 12 h





Tarea 1.1: Establecimiento de los requisitos para la producción de los MRC de etanol en agua

A1.1.5: Establecimiento de un plan de calibración y comprobación de las balanzas

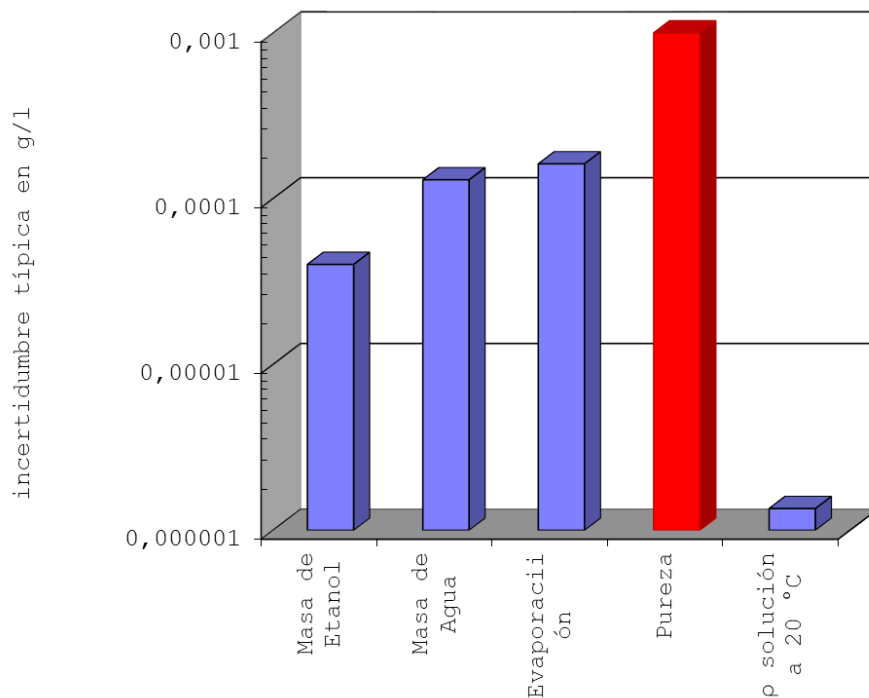
BALANZA	CONTROL DE CALIDAD	PERIODICIDAD	CRITERIOS DE ACEPTACIÓN
XS6002s Escalón: 0,01 g Alcance: 6 000 g	Ajuste con pesa interna	Diario	
	Comprobación intermedia	Trimestral	Repetibilidad $\leq 0,013$ g Deriva $\leq 0,1$ g
	Calibración	Anual	$ C + U \leq 0,36$ g
XP204 Escalón: 0,1 mg Alcance: 220 g	Ajuste con pesa interna	Diario	
	Comprobación intermedia	Trimestral	Repetibilidad $\leq 0,2$ mg Deriva $\leq 0,3$ mg
	Calibración	Anual	$ C + U \leq 1$ mg
AX205 Escalón: 0,01 mg Alcance: 200 g	Ajuste con pesa interna	Diario	
	Comprobación intermedia	Trimestral	Repetibilidad $\leq 0,05$ mg Deriva $\leq 0,1$ mg
	Calibración	Anual	Valor nominal ≤ 30 g $ C + U \leq 0,2$ mg





A1.1.6: Desarrollo e implementación de métodos analíticos para el aseguramiento de la pureza del etanol

- Etanol puro con impurezas certificadas por el fabricante (pureza $\geq 99,8\%$)





A1.1.6: Desarrollo e implementación de métodos analíticos para el aseguramiento de la pureza del etanol

La determinación del contenido de agua en el etanol puro se realiza por el método de titración coulombimétrica por **Karl-Fischer**



- ✓ Se realiza un **estudio previo** para determinar:
 - El volumen de muestra óptimo: 1,4 mL
 - El número de repeticiones por muestra: 3
 - La temperatura de almacenamiento de las botellas/viales abiertos: de 2 °C a 4 °C
- ✓ Se realiza la **validación del método**
- ✓ **Incertidumbre del método:** $U = 0,14 \% (k=2)$



OBJETIVO PRINCIPAL DE LA TAREA 1.2:

Desarrollo de procedimientos de pesaje y embotellado y estimación de la incertidumbre para los Materiales de Referencia Certificados de etanol en agua

Actividades	Descripción de la actividad
A1.2.1	Implementación de procedimientos de pesaje, mezcla y embotellado metrológicamente sólidos y específicos de laboratorio para la preparación de MRC de etanol en agua. BAM elabora para EURAMET como D1 : “Standard operating procedures for the consistent production of traceable certified ethanol in water solutions available at each institute”.
A1.2.2	Producción de MRC de etanol en agua utilizando el procedimiento descrito en A1.2.1.
A1.2.3	Procedimiento de estimación de la incertidumbre de los MRC de etanol en agua. BAM elabora para EURAMET como D2 : “Summary report of the uncertainty budget and strategy to establish traceability for the certified ethanol in water reference materials available at each institute”.



Actividad 1.2.2: Producción de MRC de etanol en agua





A1.2.3: Estimación de incertidumbres del MRC de etanol en agua

La concentración másica (C_m) de etanol en la solución preparada se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$C_m = \frac{m_e \times p \times f_{evp}}{m_e + m_w}$$

Donde:

m_e masa de etanol de la solución en mg/g

m_w masa de agua de la solución, en mg/g

p pureza del etanol

f_{evp} factor de corrección por pérdida de etanol debida a la evaporación

Todas las **masas** están **corregidas con el factor de flotabilidad**, obteniéndose la densidad del Informe PTB W46 (algoritmo para el cálculo de la densidad en función de la fracción de masa y de la temperatura)

La **pureza certificada del etanol $\geq 0,998$** , para obtener la estimación de la pureza se asume una distribución triangular asimétrica en el intervalo $1 \geq p \geq 0,998$

Se considera que el **f_{evp} es 1** (no se realiza corrección, pero se atribuye a la incertidumbre)



A1.2.3: Estimación de incertidumbres del MRC de etanol en agua

La incertidumbre de medición de la fracción de masa de etanol en la solución preparada se estima propagando las incertidumbres típicas $u(x_i)$ de las cantidades de entrada x_i : m_e , p , f_{evp} , m_w , ρ_e , ρ_w , ρ_a , de acuerdo con los principios GUM.

- **Incertidumbre típica de las masas de etanol y agua**

Se calcula la incertidumbre de uso máxima de las balanzas en los rangos en los que se van a utilizar para pesar el agua y el etanol.

La influencia de la incertidumbre de corrección por flotabilidad se considera insignificante en comparación con el resto de las contribuciones de incertidumbres.

- **Incertidumbre típica de la pureza**

La desviación típica de una distribución triangular $1 \geq p \geq 0,998$

- **Incertidumbre típica del factor de corrección por evaporación**

Teniendo en cuenta que la pérdida de etanol se produce en diferentes fases de la preparación, se calcula la incertidumbre del factor de evaporación como la suma de todas las posibles pérdidas.



El objetivo del WP2 es desarrollar técnicas para la certificación (incluida la evaluación de la homogeneidad, estabilidad, incertidumbre) de los materiales de referencia de etanol en agua

Tarea 2.1

- Implementación de métodos analíticos precisos para la cuantificación de etanol en agua

Tarea 2.2

- Evaluación de la homogeneidad y la estabilidad

Tarea 2.3

- Desarrollo del Procedimiento Operativo para la certificación de MR de etanol en agua



CG-FID

- **Condiciones de trabajo:**

- Columna CG: Agilent 125-3262: DB-FFAP 60 m x 530 μ m x 1 μ m
- Gas portador: Helio
- Flujo de la columna: 6 mL/min
- Temperatura del horno: 50 °C
- Temperatura del detector de ionización de llama (FID): 250 °C
- Gases combustibles: Hidrógeno y Aire sintético
- Gas de reposición: Nitrógeno

- **Condiciones de inyección:**

- Volumen de inyección: 0,2 μ L
- Volumen de la jeringa: 1,0 μ L





Tarea 2.1: Implementación de métodos analíticos precisos para la cuantificación de etanol en agua

CG-FID

Parameters	Obtained values
LOD	0.015 mg/g
LOQ	0.15 mg/g
Repeatability	$\leq 0.4 \%$
Trueness	Measurement of NIST CRMs, results within the certified range
Measurement uncertainty	$\leq 1.0 \%$

PI: 1-propanol de pureza $\geq 99,8 \%$

Recta de calibración: Patrones CEM

- Al menos 5 puntos
- $R2 \geq 0,997$
- $RDS \leq 0,4 \%$

Muestra control: NIST SRM 2897a



National Institute of Standards and Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2897a

Ethanol-Water Solution
(Nominal Mass Fraction 2 %)

El valor obtenido por CG-FID se compara con el valor calculado con las masas del etanol y el agua, de forma que:

Si la diferencia $\leq 1 \%$ la botella cumple los requerimientos de calidad



A2.2.1: ENSAYOS DE HOMOGENEIDAD

De los materiales producidos en la A1.2.1 (siguiendo los procedimientos desarrollados en WP1) se eligen **10 botellas al azar** para realizar los ensayos de **homogeneidad entre unidades y dentro de la unidad** (según la UNE-EN ISO 17034 y la Guía ISO 35).



MUESTRA 1

MUESTRA 2

MUESTRA 3

✓ PROCEDIMIENTO:

- Se realiza un análisis INICIAL de cada botella
- Se dejan las botellas boca a bajo 5 días
- Se analizan las 3 muestras de cada botella
- Se agitan energicamente y se vuelven a analizar 3 muestras de cada botella

✓ ANÁLISIS DE RESULTADOS:

- Test ANOVA, nivel de confianza 95%

✓ EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE:

$$u_{hom} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_{wb}^2}$$



A2.2.2: ESTABILIDAD A CORTO PLAZO_TRANSPORTE

Se seleccionan **6 botellas** producidas en la A1.2.1:

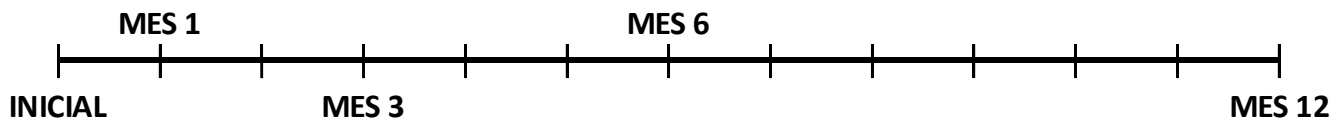
- Se realiza un análisis INICIAL de cada botella
- De esas 6 botellas:
 - **3 se mantienen a temperatura ambiente del laboratorio (20 °C)**
 - **3 a 60 °C**
- Se analizan:



A2.2.3: ESTABILIDAD A LARGO PLAZO_ALMACENAMIENTO

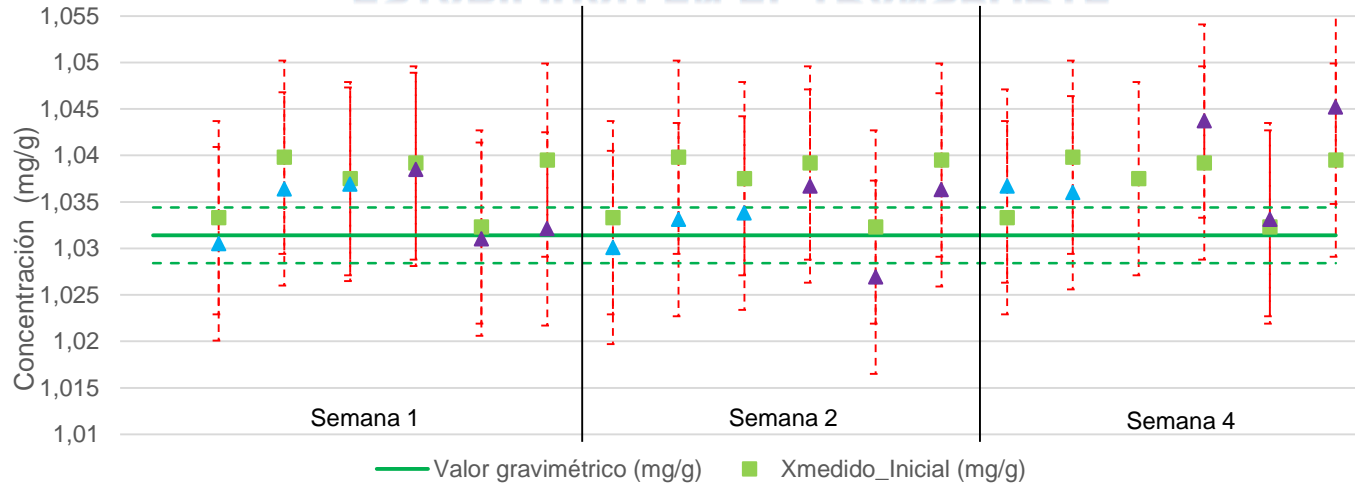
Se seleccionan **3 botellas** producida en la A1.2.1:

- Se realiza un análisis INICIAL de cada botella
- Se mantienen las 3 botellas a temperatura ambiente del laboratorio (20 °C)
- Se analizan:

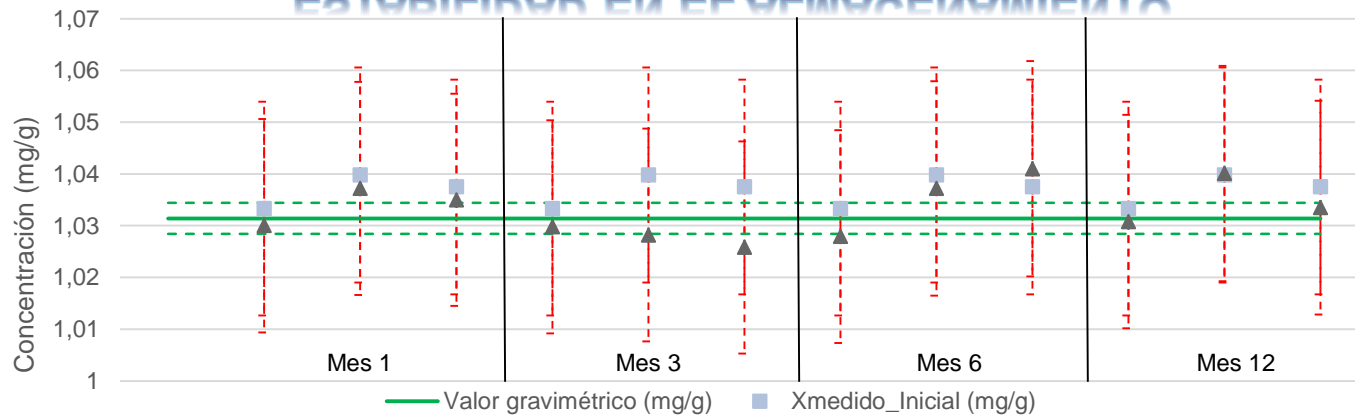




ESTABILIDAD EN EL TRANSPORTE



ESTABILIDAD EN EL ALMACENAMIENTO





A2.2.2 y A2.2.3: ENSAYOS DE ESTABILIDAD

EVALUACION DE LOS ENSAYOS DE ESTABILIDAD:

- ✓ Criterio de estabilidad establecido en la Guía ISO 35:2017:

$$|X_{CRM} - X_{meas}| \leq k \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{meas}^2}$$

Donde:

X_{CRM} es la concentración gravimétrica del MRC

X_{meas} es la concentración de la solución determinada por CG-FID

k es el factor de cobertura para un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %

u_{CRM} es la incertidumbre del MRC

u_{meas} es la incertidumbre de la concentración de la solución determinada por CG-FID

- ✓ Estadísticamente: TEST ANOVA



CONCLUSIONES TAREA 2.2

Se demuestra la homogeneidad entre botellas y se establece la necesidad de agitar energicamente antes de su uso para asegurar la homogeneidad de las mismas

Se demuestra la estabilidad para el transporte del MRC de etanol en agua en condiciones de temperatura de 20 °C a 60 °C durante 1 mes

Se demuestra la estabilidad en el almacenamiento, pudiéndose establecer una caducidad de los MRC de etanol en agua de 12 meses



Tarea 2.3: Desarrollo del Procedimiento Operativo para la certificación de los MRC de etanol en agua

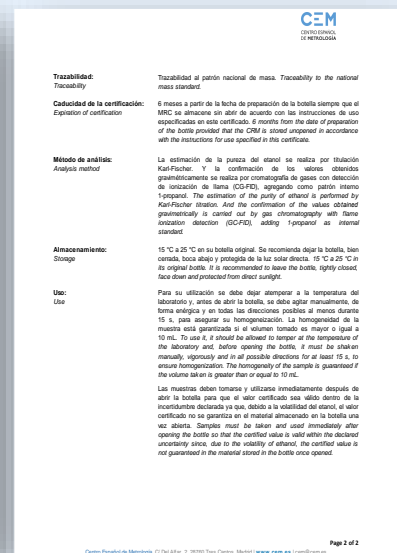
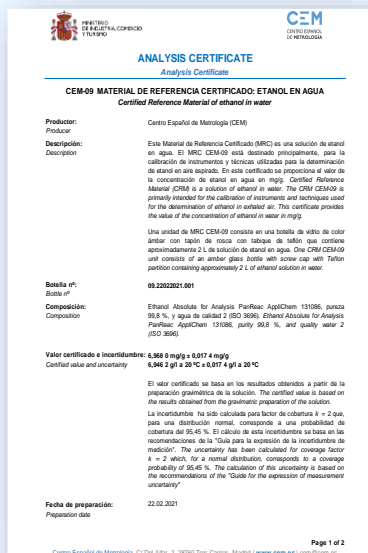
Actividad	Descripción de la actividad
A2.3.1	Determinación de los valores certificados de los materiales de referencia desarrollados en A1.2.2 junto con la evaluación de la incertidumbre basada en las Tareas 2.1 y 2.2, y la emisión de un borrador del certificado.
A2.3.2	Siguiendo A2.3.1, se identifican los procedimientos operativos para la caracterización y certificación de los MRC de alcohol en agua. BAM elabora para EURAMET como D3
A2.3.3	Con los resultados de la Tarea 2.2 y A2.3.1 se establece el conjunto de datos necesario (homogeneidad, estabilidad, valores de incertidumbre) para los MRC elaborados, y se define la forma de los informes de certificación como resultado final de la caracterización de los MRC. BAM elabora para EURAMET como D4
A2.3.4	Seleccionar o desarrollar el embalaje apropiado (lo suficientemente robusto para contener y proteger los materiales de referencia) y procedimientos de envío que permitan la distribución segura de los materiales a los usuarios finales.



A2.3.1: Certificado del MRC de etanol en agua

Contenido del certificado:

- ✓ Descripción del material
- ✓ Identificación de la botella
- ✓ Composición
- ✓ Valor certificado y la incertidumbre
- ✓ Fecha de preparación
- ✓ Declaración de trazabilidad metrológica
- ✓ Caducidad
- ✓ Método de certificación
- ✓ Condiciones de uso, almacenamiento y transporte





A2.3.4: Etiquetado, embalaje y envío de los MRC de etanol en agua

Cada botella de MRC se identifica con un código:

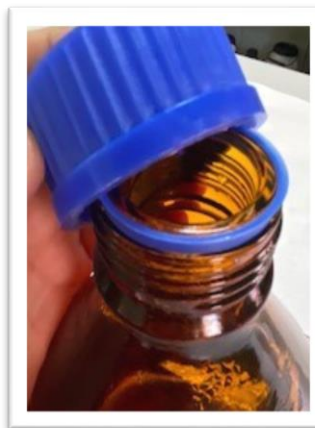
XX.ddmmaaaa.YYY

Donde:

XX es la codificación de la concentración de la botella

ddmmaaaa es la fecha de preparación de la solución

YYY es el número correlativo de la botella para una misma concentración preparada en el mismo día



MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

ETANOL EN AGUA



CEM-08 (1,500 mg/l)

Botella nº: 08.20092020.003

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN	INCERTIDUMBRE ($k=2$)
Etanol	3,868 7 mg/g	0,005 8 mg/g
	3,858 9 g/l a 20 °C	0,005 8 g/l a 20 °C

Fecha de preparación: 20.09.2020

Caducidad: 12 meses desde la fecha de preparación, siempre que se almacene la botella sin abrir y de acuerdo con las instrucciones de uso especificadas en el certificado.

CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA. MINISTERIO DE INDUSTRIA COMERCIO Y TURISMO
C/ Del Alfaro, 2. 28760 Tres Cantos, Madrid | www.cem.es | cem@cem.es





El objetivo del WP3 es ofrecer a los socios un ejercicio en el que demostrar y solicitar sus CMC

Tarea 3.1

- Comparación para la evaluación de la pureza del etanol
- D5

Tarea 3.2

- Comparación de producción de materiales de referencia certificados
- D6

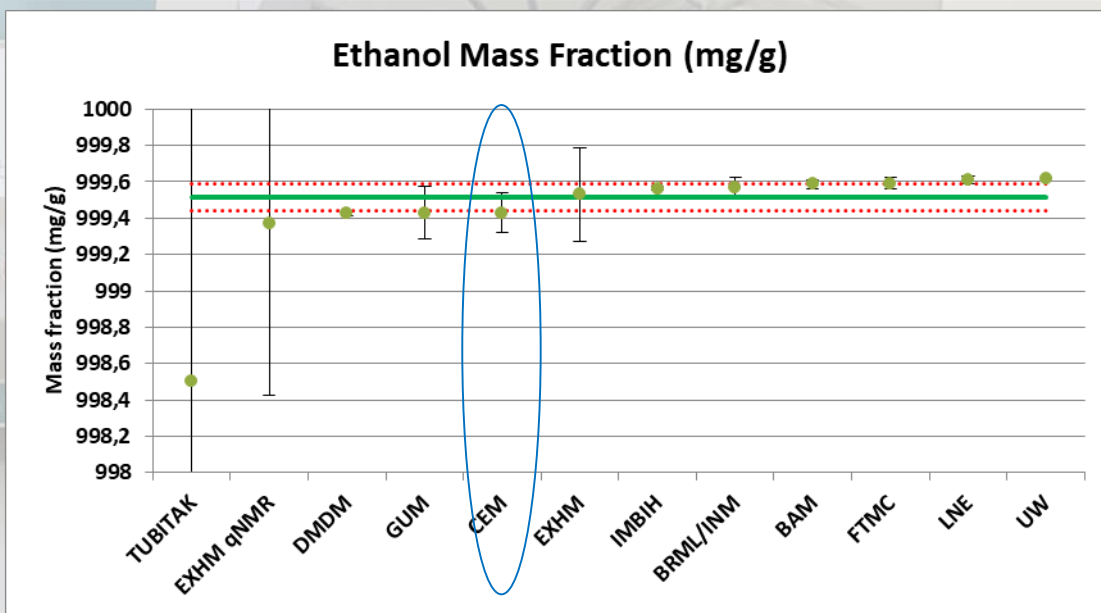
Tarea 3.3

- Comparación de capacidades de medición
- D7



INTERCOMPARACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA PUREZA DEL ETANOL

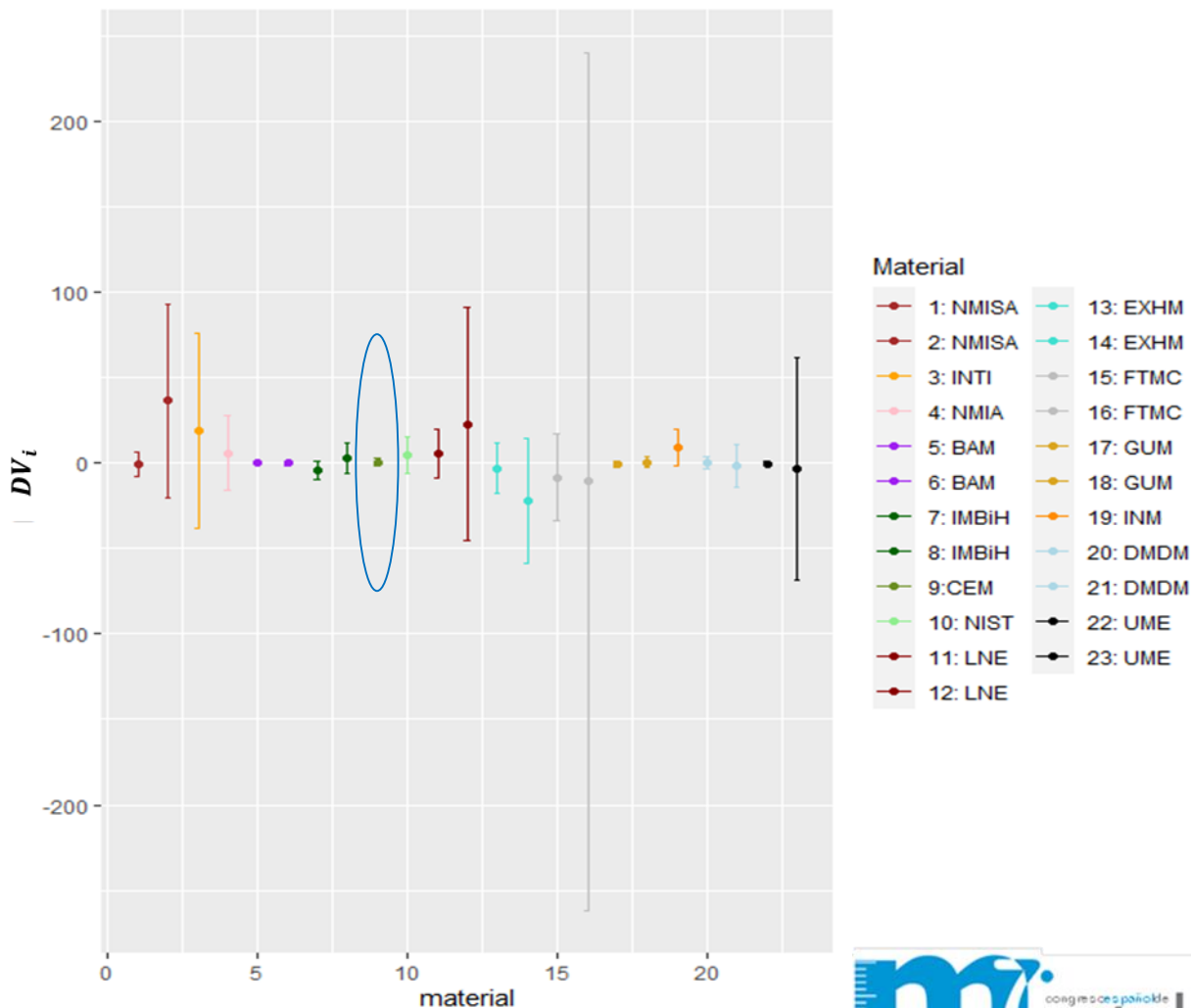
- 2 botella de etanol del mismo lote
- Se analizan por KF





EURAMET.QM-S13: COMPARACIÓN DEL VALOR ASIGNADO AL MRC DE ETANOL EN AGUA

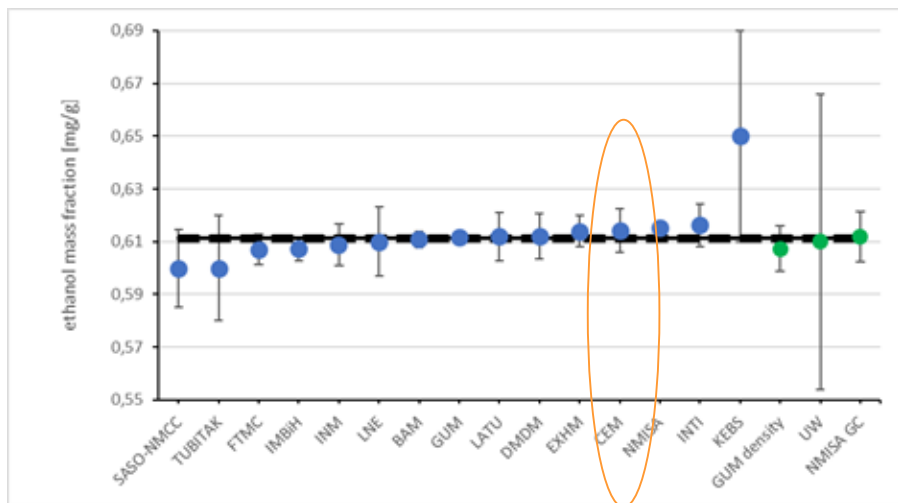
Objetivo:
Comparar y demostrar la equivalencia de los MRC desarrollados por cada participante





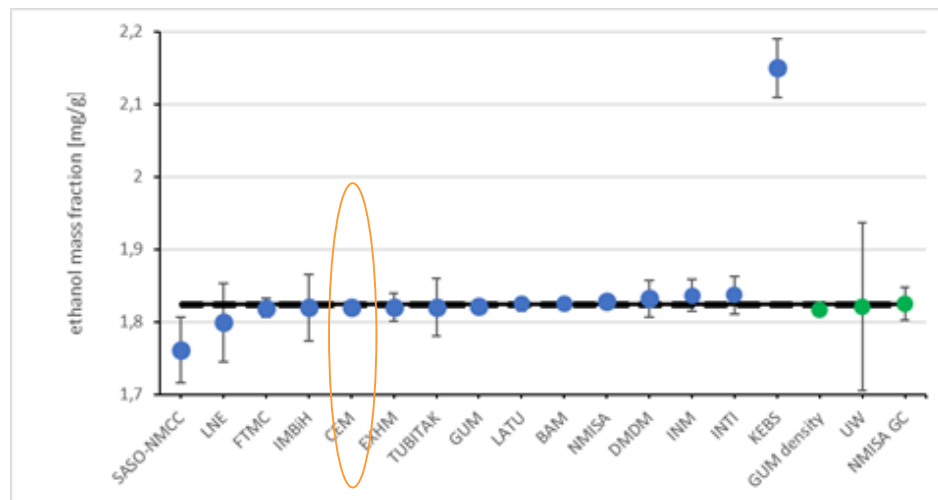
EURAMET.QM-S14: COMPARACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE MEDICIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL ETANOL EN AGUA

4 botellas de 2 concentraciones de MRC de etanol en agua diferentes



$C_{\text{aire}} \approx 0,250 \text{ mg/L}$

$C_{\text{aire}} \approx 0,700 \text{ mg/L}$





WP4 : Creación de impacto

El **objetivo** de este paquete de trabajo es garantizar una amplia difusión del conocimiento generado dentro del proyecto

- ✓ Comité de partes interesadas
- ✓ Página web
- ✓ Difusión de los resultados a diferentes grupos de normalización y al Comité de Metrología
- ✓ Capacitación e intercambio de conocimientos:
 - **BAM:**
 - Preparación gravimétrica de los MR de etanol en agua
 - Evaluación de la pureza de etanol
 - Cuantificación por CG-FID
 - **CEM:**
 - Generación del gas de ensayo para el control metrológico de los etilómetros
 - **DMDM:**
 - Sistemática de preparación de los MRC de etanol en agua
 - **LNE:**
 - Cuantificación por CG-MS



WP5 : Gestión y coordinación

La gestión del proyecto incluye el calendario, la presentación de informes sobre las actividades de investigación e impacto y el control del presupuesto

La gestión y la presentación de informes del proyecto se realizarán de conformidad con las Directrices para la elaboración de informes EURAMET

- ✓ El proyecto ha sido administrado por el coordinador de **BAM**
- ✓ Los líderes de los paquetes de trabajo (**BAM, CEM, LNE y DMDM**) informan sobre el progreso de cada paquete de trabajo mínimo cada 4 meses
- ✓ **4 reuniones:**
 - Inicial: BAM
 - Intermedias: CEM y DMDM
 - Final: LNE
- ✓ **7 deliberables**



La Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero, por la que se regula el control metrológico del Estado de determinados instrumentos de medida, en su anexo XIII regula los instrumentos destinados a medir la concentración de alcohol en el aire espirado (ETILOMETROS) que se utilicen como medio para la imposición de sanciones, realización de pruebas judiciales o aplicación de normas o reglamentaciones que obliguen a su uso





APÉNDICE V

El sistema de generación debe calibrarse mediante soluciones hidroalcohólicas de etanol aplicando la ecuación de Dubowski, recogida en la recomendación OIML R 126, en vigor.

Las soluciones hidroalcohólicas de etanol deben estar certificadas por:

- El CEM u otro INM firmante del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo, o
- Un laboratorio acreditado, como entidad certificadora de material de referencia.

Debe garantizarse que la incertidumbre expandida ($k=2$) asociada al gas de ensayo debe ser inferior o igual a $1/3$ del error máximo permitido



- Evaluación de la conformidad (Módulo B más Módulo F)
- Verificaciones periódicas
- Verificaciones después de reparación o modificación





GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO

LABORATORIO DE ETILÓMETROS





Proyecto SACAREF

OBJETIVO: desarrollar la metodología necesaria para la caracterización y certificación de soluciones de sacarosa en agua que permitirán tanto dar cumplimiento al apéndice IV del anexo XVI de la Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero.



Este proyecto permitirá al CEM desarrollar nuevos MRC que permitan cubrir las necesidades existentes en España para dar trazabilidad a las mediciones de azúcares en distintos sectores de la industria, así como proporcionar a los verificadores y reparadores las soluciones necesarias para dar trazabilidad a las actividades de control metrológico del Estado sobre los instrumentos destinados a medir el contenido en azúcar del mosto de la uva, de los mostos concentrados y de los mostos concentrados rectificadas (refractómetros)



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO

Gracias por su atención

