

PROYECTO ALCOREF: DESARROLLO DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS DE ETANOL EN AGUA

Carmen Sánchez Blaya, Alicia Sáez Serrano

Centro Español de Metrología (CEM)
Calle del Alfar, 2 28760 Tres Cantos (Madrid)
Tel: (+34) 91 807 48 06
csanchezb@cem.es

RESUMEN: El Centro Español de Metrología (CEM) ha participado en el proyecto EMPIR (The European Metrology Programme for Innovation and Research) 16RPT02 ALCOREF: Certified forensic alcohol reference materials, con el objetivo de desarrollar la metodología y los procedimientos adecuados para la producción de Materiales de Referencia Certificados (MRC) de etanol en agua trazables al Sistema Internacional (SI), que cumplan con las exigencias de calidad metrológica tanto de la OIML R 126 [1] como de las partes interesadas nacionales que realizan la calibración o la verificación de los instrumentos destinados a medir la concentración de alcohol en aire espirado, en adelante espirómetros.

1. INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta el informe de la situación sobre la seguridad vial de la Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para Europa, se debe exigir una mejor aplicación de la legislación sobre la conducción bajo los efectos del alcohol en los países europeos, ya que, del total de accidentes de tráfico mortales en España en el año 2021, el alcohol y las drogas estuvieron presentes en casi la mitad de los casos.

El Plan de Acción Estratégico sobre la Seguridad Vial de la Comisión y el marco para la política 2021-2030 de la UE establecen ambiciosos planes en materia de seguridad vial para alcanzar la «Visión cero»: cero muertes en carretera de aquí a 2050.

En España, a lo largo de la última década, se han logrado grandes avances de forma que el número de víctimas ha disminuido a un ritmo más rápido que la media de la UE (31%). Además, está prohibido conducir con una tasa de alcoholemia por encima de los 0,5 g/l de alcohol en sangre (0,25 mg/l en aire espirado), una cantidad que se reduce a 0,3 g/l (0,15 mg/l) en el caso de conductores noveles y profesionales, y conducir bajo los efectos del alcohol es considerado delito a partir de 0,6 mg/l de aire espirado o 1,2 g/l en sangre, tal y como se recoge en el Código Penal.

Dentro del marco legislativo nacional, los etilómetros deben cumplir con lo establecido en el Real Decreto 244/2016, de 3 de junio, por el que se desarrolla la Ley 32/2014, de 22 de diciembre, de Metrología y el anexo XIII de la Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero, por la que se regula el control metrológico del Estado de determinados instrumentos [2].

Con la entrada en vigor de la Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero, se establece la obligatoriedad de uso de soluciones hidroalcohólicas de etanol certificadas, es decir, de uso de MRC, en los procesos de calibración y ensayo de los etilómetros 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. En el apéndice V de esta orden se establece que las soluciones hidroalcohólicas de etanol utilizadas en los procesos de calibración y/o de ensayo deben ser certificadas por el CEM u otro Instituto Nacional de Metrología (INM) firmante del Acuerdo de Reconocimiento de Mutuo, o por un laboratorio acreditado, como entidad certificadora de material de referencia (MR).

Para poder dar cumplimiento a esta orden el CEM ha participado en el proyecto EMPIR 16RPT02 ALCOREF en el que se ha desarrollado la metodología y los procedimientos adecuados para la producción de MRC de etanol en agua.

2. DESCRIPCIÓN

El objetivo del proyecto ALCOREF es la capacitación de los diferentes INM para producir regularmente MRC de etanol en agua, trazables al SI, que cumplan con las exigencias de calidad metrológica tanto de la OIML R 126 (homogeneidad, estabilidad, incertidumbre, trazabilidad) como de las partes interesadas nacionales que realizan la calibración o la verificación de los etilómetros y que sean equivalentes entre los diferentes INM.

En el proyecto han participado diez INM reuniendo a institutos que ya tienen una experiencia relativamente alta en este campo de la investigación con aquellos que todavía estaban en el comienzo del desarrollo de estas capacidades.

El proyecto ALCOREF ha sido coordinado por el Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (BAM) y se divide en 5 paquetes de trabajo de los cuales el CEM ha liderado el primero:

- Paquete 1.** Desarrollo de las capacidades de producción de Materiales de Referencia Certificados de Etanol en agua
- Paquete 2.** Estudio de viabilidad para la certificación de etanol en agua de materiales de referencia
- Paquete 3.** Comparaciones interlaboratorio
- Paquete 4.** Creación de impacto
- Paquete 5.** Gestión y coordinación

Los paquetes de trabajo se dividen en tareas y cada tarea en diferentes actividades para poder desarrollar, en líneas generales, las siguientes actividades:

- Desarrollo de las capacidades de producción de MRC de etanol en agua cuyo objetivo es establecer los procedimientos necesarios para la preparación gravimétrica de las soluciones de etanol en agua.

- Estudio de viabilidad para la certificación de etanol en agua de materiales de referencia cuyo objetivo es desarrollar técnicas para la certificación de los materiales de referencia de etanol en agua.
- Comparaciones interlaboratorio cuyo objetivo es ofrecer a los INM un ejercicio en el que demostrar y reclamar sus capacidades de medida y calibración (CMC).

A lo largo del proyecto se realizan 4 reuniones organizadas por los diferentes líderes de los paquetes de trabajo y se generan 7 entregables que se presentan a EURAMET para su aceptación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo del **paquete de trabajo 1** es establecer los procedimientos necesarios para la preparación gravimétrica de las soluciones de etanol en agua. Este paquete se divide en dos tareas:

Tarea 1.1 en la que se establecen los prerequisites para la producción de los MRC de etanol en agua, siendo los objetivos de esta tarea:

- identificar las concentraciones, volúmenes e incertidumbres máximas de los MRC de etanol en agua que se van a preparar en cada INM participante así como a los posibles usuarios finales, tal y como se muestra en la tabla 1.

IDENTIFICACIÓN	CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN AIRE ESPIRADO (mg/L)	CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN SOLUCIÓN ACUOSA A 20 °C (g/L)	INCERTIDUMBRE ($k=2$) (g/L)	VOLUMEN FINAL (g/L)
CEM-1	0,15	0,3859	0,0010	2
CEM-2	0,2	0,5156	0,0013	2
CEM-3	0,25	0,6432	0,0016	2
CEM-4	0,4	1,0292	0,0026	2
CEM-5	0,6	1,5438	0,0039	2
CEM-6	0,7	1,8011	0,0045	2
CEM-7	0,95	2,4443	0,0061	2
CEM-8	1,5	3,8594	0,0096	2
CEM-9	2,7	6,9469	0,0174	2

Tabla 1. Concentraciones, incertidumbres máximas y volúmenes de los MRC preparados por el CEM

- estableciendo un procedimiento de limpieza y secado del material de vidrio
- establecimiento de un plan de calibración y verificación de las balanzas utilizando pesas patrón de clase de exactitud F1 de acuerdo a la OIML R111 [3].

- desarrollar e implementar los métodos analíticos para el aseguramiento de la pureza del etanol.

El desarrollo de esta tarea da lugar al informe D1: "Standard operating procedures for the consistent production of traceable certified ethanol in water solutions available at each institute".

Tarea 1.2 cuyos objetivos son el desarrollo de procedimientos de pesaje, mezcla y embotellado metrológicamente sólidos y específicos para la preparación de los MRC de etanol en agua y la estimación de la incertidumbre de medición de la fracción de masa de etanol en la solución preparada.

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

$$C_m = \frac{m_e \times p \times f_{eva}}{m_e + m_w} \quad (1)$$

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 [4] (algoritmo para el cálculo de la densidad en función de la fracción de masa y de la temperatura).

La incertidumbre de medición de la fracción de masa de etanol en la solución preparada se estima propagando las incertidumbres típica $u(x_i)$ 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 [5].

El desarrollo de esta tarea da lugar al informe D2: "Summary report of the uncertainty budget and strategy to establish traceability for the certified ethanol in water reference materials available at each institute".

El objetivo del **paquete de trabajo 2** es desarrollar técnicas para la certificación de los materiales de referencia de etanol en agua. Este paquete se divide en 3 tareas:

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

El método utilizado por el CEM para la cuantificación del etanol es la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-FID).

Una vez elegida la metodología y establecidas las condiciones de trabajo así como las condiciones de inyección se realiza la validación del método para establecer los límites de detección y cuantificación, la repetibilidad y la reproducibilidad del método y establecer la incertidumbre del mismo.

Tarea 2.2 Evaluación de la homogeneidad y de la estabilidad a corto plazo (estabilidad en el transporte) y estabilidad a largo plazo (estabilidad durante el almacenamiento)

La realización y evaluación de los ensayos de homogeneidad entre unidades y dentro de cada unidad se realizan según la UNE-EN ISO 17034 [6] y la Guía ISO 35 [7] y, estadísticamente, mediante el TEST ANOVA.

Se demuestra la homogeneidad entre botellas y la necesidad de agitar enérgicamente las botellas antes de su utilización para asegurar la homogeneidad de las mismas.

La realización y evaluación de los ensayos de estabilidad se realiza en base al criterio de estabilidad establecido en la Guía ISO 35 y, estadísticamente, mediante el TEST ANOVA.

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

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

Tarea 2.3 cuyo objetivo es el desarrollo del procedimiento operativo para la certificación de materiales de referencia (MR) de etanol en agua siendo necesario para ello:

- identificar los procedimientos operativos para la caracterización y certificación de los MRC de alcohol en agua,
- establecer el conjunto de datos necesario (homogeneidad, estabilidad, valores de incertidumbre) para los MRC,
- desarrollar un borrador de certificado de materiales de referencia cuyo contenido incluya la información requerida en la Norma UNE-EN ISO 17034,
- 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.

El desarrollo de esta tarea da lugar a los informes D3: “Standard operating procedures for an analytical method for the reliable quantification of ethanol in water available at each institute” y D4: “Draft certificates and a draft certification report including homogeneity, stability and uncertainty data available at each institute”

El objetivo del **paquete de trabajo 3** es ofrecer a los INM un ejercicio en el que demostrar y reclamar sus CMC. Este paquete de trabajo se divide en 3 tareas:

Tarea 3.1 Comparación para la evaluación de la pureza del etanol.

El objetivo de esta comparación es demostrar la equivalencia de los INM participantes para realizar la comprobación de la pureza del etanol que se utiliza en la preparación de los MRC de etanol en agua.

El desarrollo de esta tarea da lugar al informe D5: “Report on the comparison of ethanol purity between partners and other NMIs/DIs using methods developed in the project”.

Tarea 3.2 Comparación del valor asignado al MRC de etanol en agua EURAMET.QM-S13

El objetivo de esta comparación es demostrar la equivalencia de los MRC de etanol en agua desarrollados por cada INM participante.

El desarrollo de esta tarea da lugar al informe D6: “Report on the comparison between partners and other NMIs/DIs on the ethanol in water reference materials produced in the project”

Tarea 3.3 Comparación de capacidades de medición para la cuantificación de etanol en agua EURAMET.QM-S14

El objetivo de esta comparación es que cada INM o laboratorio participante pueda demostrar sus capacidades para determinar la fracción de masa del etanol en matrices acuosas en el rango de 0,1 mg/g a 8 mg/g.

El desarrollo de esta tarea da lugar al informe D7: “Report on the comparison between partners and other NMIs/DIs on the equivalence of methods developed in the project to analyse and certify ethanol in water reference materials”

El objetivo del **paquete de trabajo 4** es garantizar una amplia difusión del conocimiento generado dentro del proyecto. Para ello se crea un comité de partes interesadas, una página web y se realizan una serie de talleres de capacitación e intercambio de conocimientos desarrollados por cada uno de los líderes de cada paquete de trabajo, tal y como se detallan a continuación:

- **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
- **Directorate of Measures and Precious Metals (DMDM):** Sistemática de preparación de los MRC de etanol en agua
- **Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE):** Cuantificación por CG-MS

El objetivo del **paquete de trabajo 5** es la gestión del proyecto e incluye el calendario, la presentación de informes sobre las actividades de investigación e impacto y el control del presupuesto.

4. CONCLUSIONES

La participación en el proyecto EMPIR 16RPT02 ALCOREF ha permitido desarrollar en el CEM la metodología necesaria para elaborar MRC de etanol en agua que permiten dar cumplimiento a lo establecido en el anexo XIII de la Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero.

El desarrollo de los paquetes de trabajo han permitido implementar las diferentes técnicas analíticas necesarias para preparar y certificar las soluciones hidroalcohólicas, demostrar la homogeneidad de los MRC de etanol en agua y establecer las condiciones de uso, almacenamiento y transporte de los mismos.

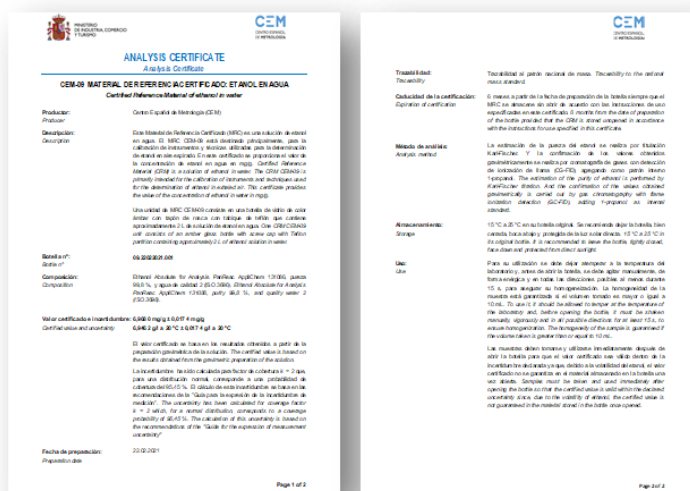




Figura 1. MRC de etanol en agua y certificados

La participación del CEM en los diferentes ejercicios de comparación organizados dentro del proyecto ALCOREF demuestra la capacidad técnica del mismo en la evaluación de la pureza por Karl-Fisher del etanol utilizado en la preparación de los MRC, en la preparación de estos MR por pesada y en la certificación de los mismos por CG-FID, permitiendo al CEM reclamar sus CMC.

5. REFERENCIAS

- [1] OIML R 126: Evidential breath analyser. Edición 2021
- [2] Orden ICT/155/2020, de 7 de febrero por la que se regula el control metrológico del Estado de determinados instrumentos de medida.
- [3] OIML R111 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 and M3 Part 1: Metrological and technical requirements
- [4] "Methoden zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern und Flüssigkeiten" PTB-W-46, Braunschweig, 2. Nachdruck, 1998.
- [5] Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. Edición digital. <http://www.cem.es/sites/default/files/gum20digital1202010.pdf>.
- [6] Norma UNE-EN ISO 17034:2017 Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia
- [7] ISO GUIDE 35:2017: Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability