

Guía Técnica de Trazabilidad e Incertidumbre en los Servicios de Calibración de Espectrocolorímetros y Colorímetros

México, junio de 2014

Derechos reservados ©

PRESENTACIÓN

Durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y de ensayo, la demostración de la trazabilidad y la estimación de la incertidumbre de las mediciones, requiere la aplicación de criterios técnicos uniformes y consistentes.

Con el propósito de asegurar la uniformidad y consistencia de los criterios técnicos en la evaluación de la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones, la entidad mexicana de acreditación, a.c., solicitó al Centro Nacional de Metrología (CENAM) que encabezara un programa de elaboración de Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones.

Los Comités de Evaluación, a través de los Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo, se incorporan a este programa y su participación está orientada a transmitir sus conocimientos y experiencias técnicas en la puesta en práctica de las Políticas de Trazabilidad y de Incertidumbre establecidas por ema, mediante el consenso de sus grupos técnicos de apoyo. La incorporación de estos conocimientos y experiencias a las Guías, las constituyen en referencias técnicas para usarse en la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo.

En este programa, el CENAM se ocupa, entre otras actividades, de coordinar el programa de las Guías Técnicas, proponer criterios técnicos sobre la materia, validar los documentos producidos, procurar que todas las opiniones pertinentes sean apropiadamente consideradas en los documentos, apoyar la elaboración de las Guías con eventos de capacitación, asegurar la consistencia de las Guías con los documentos de referencia indicados al final de este documento.

La elaboración de las Guías está vinculada con la responsabilidad que comparten mutuamente los laboratorios acreditados de calibración y de ensayo, de ofrecer servicios con validez técnica en el marco de la evaluación de la conformidad. La calidad de estos servicios se apoya en la confiabilidad y uniformidad de las mediciones, cuyo fundamento está establecido en la trazabilidad y en la incertidumbre de las mismas. Los que ejercitan la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios, así como los que realizan la práctica rutinaria de los servicios acreditados de calibración y ensayo, encontrarán en las Guías una referencia técnica de apoyo para el aseguramiento de las mediciones.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones no reemplazan a los documentos de referencia en que se fundamentan las políticas de trazabilidad e incertidumbre de ema. Las Guías aportan criterios técnicos que servirán de apoyo a la aplicación de la norma NMX-17025-IMNC-2006. La consistencia de las Guías con esta norma y con los demás documentos de referencia, permitirá conseguir el propósito de asegurar la confiabilidad de la evaluación de la conformidad por parte de los laboratorios de calibración y ensayo.

Junio 2014

Dr. Héctor O. Nava Jaimes
Director General
Centro Nacional de Metrología

María Isabel López Martínez
Directora Ejecutiva
entidad mexicana de acreditación, a.c.

GRUPO DE TRABAJO

QUE PARTICIPÓ EN LA ELABORACIÓN DE ESTA GUÍA TÉCNICA

Araceli Isidro Vargas	EMA, A.C.
Carlos H. Matamoros Garcia	CENAM
Cuauhtémoc Nieto Silva	Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.
Guillermo Valencia Luna	CENAM
Hugo Roberto Fernández y Pérez	Profesionista Independiente
Jacobo Ramos Percino	Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica
Jazmin Carranza Gallardo	Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica
Juana Medina Márquez	Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica
Martha Alejandra Guerrero Rodríguez	Profesionista Independiente
Rosario del Alma Belman Garrido	Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	2
GRUPO DE TRABAJO	3
ÍNDICE	4
1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA	5
2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA.....	5
3. MENSURANDO.....	5
4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDICIÓN	7
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS.....	10
6. TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES.....	11
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN.....	13
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN.....	17
9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN.....	18
10. REFERENCIAS	20

1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

El propósito de este documento es el de establecer los criterios y requisitos que deberán tenerse en cuenta durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios que calibran espectrocolorímetros de geometría difusa y direccionada, así como colorímetros direccionados por el método de comparación con materiales de referencia certificados, con el fin de lograr servicios de calibración con incertidumbre de medición y trazabilidad confiables.

Estos criterios serán aplicados:

- a) por los evaluadores de laboratorios de calibración en el proceso de la acreditación;
- b) por los laboratorios de calibración en preparación para ser acreditados;
- c) por los interesados en iniciar un laboratorio de calibración o calibrar un espectrocolorímetro o un colorímetro y
- d) en las visitas de vigilancia y renovación de los laboratorios acreditados.

Este documento está destinado a complementar y dar detalles sobre la forma de cumplir los requisitos de trazabilidad e incertidumbre de las mediciones, establecidos en la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [1]. En ningún caso debe interpretarse el contenido de este material como sustituto de los requisitos mencionados.

En todos los casos, se mantiene la consideración de que el proceso de evaluación no debe convertirse en un servicio de asesoría y que como tal el evaluado tiene la responsabilidad de mostrar al evaluador que cumple las condiciones para brindar sistemáticamente servicios de calibración técnicamente válidos.

Es posible que haya situaciones en las cuales no sea posible o no sea razonable aplicar de manera estricta los criterios establecidos en este documento, en cuyo caso deberá de discutirse el asunto en el cuerpo colegiado competente, como el comité de evaluación o el subcomité de evaluación.

2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA

El documento comprende los procedimientos de medición, la determinación de la trazabilidad e incertidumbre, aplicados en la calibración de espectrocolorímetros y colorímetros en las escalas tanto fotométrica como espacios de color tales como CIE Lab, XYZ, Yxy, cuando se utiliza el método de comparación contra materiales de referencia certificados (MRC).

3. MENSURANDO

El mesurando es el error de medición o diferencia de indicación del instrumento para la escala fotométrica y para cada espacio de color.

3.1. Intervalo típico de medida

El intervalo de medida está definido por los MRC que se emplean en la calibración de las escalas los cuales típicamente son:

- Escala Fotométrica ρ de 0% a 100% (Intervalo de longitud de onda de 380 nm a 760 nm, con incrementos de longitud de onda de 5 nm, 10 nm o 20 nm).
- Espacios de Color para los observadores colorimétrico patrón CIE 1931 (2°) y CIE 1946 (10°) con iluminantes patrón CIE D65, A y C.

XYZ

Para D65 y 2°

X de 0 a 95.03

Y de 0 a 100

Z de 0 a 108.88

Para D65 y 10°

X de 0 a 94.80

Y de 0 a 100

Z de 0 a 107.33

Para A y 2°

X de 0 a 109.80

Y de 0 a 100

Z de 0 a 35.59

Para A y 10°

X de 0 a 111.12

Y de 0 a 100

Z de 0 a 35.21

Para C y 2°

X de 0 a 98.06

Y de 0 a 100

Z de 0 a 118.23

Para C y 10°

X de 0 a 97.28

Y de 0 a 100

Z de 0 a 116.15

Yxy

Para D65, A, C, 2° y 10°

Y de 0 a 100

x de 0 a 0.7

y de 0 a 0.7

CIELab

Para D65, A, C, 2° y 10°

L* de 0 a 100

a* de -100 a 100

b* de -100 a 100

3.2. Incertidumbre de medida esperada

La incertidumbre en la medida, del error o diferencia de la indicación del instrumento para la escala fotométrica y para cada espacio de color, se evalúa conforme a los requisitos de la guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones [3].

4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDICIÓN

Se entiende que el resultado de una medición, el cual incluye la expresión de su incertidumbre, depende de diversos elementos, entre otros de: un sistema de medición, que incluye equipos e instrumentos para medir y los Materiales de Referencia Certificados; las condiciones del laboratorio o del sitio donde se realiza la medición; el método de medición que se utiliza y la competencia del personal que efectúa la medición.

4.1. Método de medición

Método de medida: Descripción genérica de la secuencia lógica de operaciones utilizadas en una medición. [2]

El método de comparación directa que es usado para la calibración de espectrocolorímetros y colorímetros, consiste en conocer la diferencia existente entre el resultado de una medida realizada por el instrumento para cada una de sus escalas, reflectancia espectral y espacios de color, y el valor de referencia de un conjunto de MRC acordes a la necesidad del usuario del instrumento.

4.2. Documentos de consulta

- CIE 015:2004 Colorimetry,
- CIE S 017/E:2011: ILV: International Lighting Vocabulary

4.3. Procedimiento de medición

Procedimiento de medida: Descripción detallada de una medición conforme a uno o más principios de medida y a un método de medida dado, basado en un modelo de medida y que incluye los cálculos necesarios para obtener un resultado de medida. [2]

Como se mencionó, la calibración de las escalas antes referidas (fotométrica y espacios de color), es realizada empleando MRC adecuados al requerimiento de uso del cliente.

Para ello, es necesario que dentro del procedimiento de medida se consideren los siguientes aspectos:

- Estabilizar el instrumento a calibrar y los materiales de referencia a emplear a las condiciones ambientales de lugar donde se realizará la calibración.
- Iniciar y ajustar el instrumento al mínimo y máximo de reflexión de acuerdo al procedimiento de operación establecido por el fabricante.
- Configurar el instrumento conforme al requerimiento del cliente (observador, iluminantes, componente especular, en caso de requerirse, espacio de color).
- Realizar las mediciones de los materiales de referencia (al menos 3 mediciones para cada MRC).
- Registrar las condiciones ambientales (temperatura, humedad) de la calibración.
- Determinar el error de medida comparando el mejor estimado para la serie de mediciones contra el valor certificado correspondiente de los MRC empleados.
- Estimar la incertidumbre de las lecturas.

4.4. Materiales de Referencia Certificados (MRC).

Los materiales de referencia certificados (MRC) que normalmente se utilizan son materiales que poseen superficies de reflectancia difusa, como es el Spectralon, o materiales que además de presentar la reflectancia difusa tienen una componente de reflectancia especular, como los Azulejos de Cerámicos o superficies plásticas.

4.4.1. Transporte y manejo de los MRC

Para que se mantengan las propiedades certificadas de los MRC, los procedimientos correspondientes deberán considerar los siguientes cuidados en el transporte y manejo:

- Evitar el deterioro o daño en su superficie, como ralladuras o contaminación de grasas y aceites sobre su superficie útil.
- Protegerse del polvo y humedad.

Para lo cual es necesario:

- Transportar los MRC en un contenedor el cual evite contacto entre las superficies de los MRC.
- En su manejo, usar guantes libres de polvos y fibras, y manipularlos por su montura o soporte (en el caso de contar con éste) evitando tocar las superficies de uso MRC.
- Cuando no se encuentren en uso, los MRC deberán ser colocados en su contenedor.
- Contar con un termómetro y un higrómetro como equipos auxiliares.

4.5. Competencia técnica del personal

El personal que lleve a cabo la calibración deberá demostrar que cuenta con los siguientes elementos:

- Conocer los procedimientos internos del laboratorio tales como: procedimiento de calibración, procedimiento de uso, manejo, transporte y almacenamiento de los MRC.
- Conocer las variables de influencia que intervienen en el proceso de calibración.
- Configurar, operar y obtener la lectura del instrumento en cuestión.
- Interpretar las especificaciones del fabricante del espectrocolorímetro o del colorímetro.
- Interpretar y usar los resultados del informe de calibración del espectrocolorímetro o del colorímetro.
- Conocer la información de la certificación de los MRC y saber aplicar correcciones a las mediciones realizadas durante la calibración del espectrocolorímetro o del colorímetro.

- Conocer el procedimiento de estimación de incertidumbre.
- Conocer la metodología y aplicación de la estimación de la incertidumbre de la medición conforme a la norma NMX-CH-140-IMNC-2002 [3].
- Conocer las normas, sobre color, vigentes.

El personal que autoriza los informes y supervisa los cálculos deberá contar con los conocimientos y habilidades requeridos para el personal que realiza las calibraciones.

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

Debido a que la calibración de un espectrocolorímetro o de un colorímetro se realiza utilizando materiales de referencia (MRC), estos deben de cumplir con:

- Un certificado de calibración de los Materiales de Referencia Certificados (MRC).
- Un programa de calibración de los MRC.
- Un procedimiento y programa de verificación de los MRC.
- La confirmación se realizará mediante la verificación de los materiales de referencia en porcentajes de reflectancia, a través de cartas control iniciando con $\pm 3\sigma$.
- Para llevar a cabo la verificación es necesario contar con un instrumento de medición de color calibrado, en donde se considera para cada material de referencia la determinación de al menos 3 puntos de la curva espectral que definen al color del mismo, considerando como mínimo 5 lecturas de repetición.
- La primera verificación será en cuanto entre en vigor este documento, o cuando se implemente el sistema de calidad en el laboratorio, o cuando llegan los MRC de recién adquisición.
- Para materiales que se usan y mantienen bajo condiciones ambientales controladas de laboratorio o las indicadas por el fabricante, las verificaciones se llevarán a cabo al menos 3 veces al año durante los primeros 2 años de la fecha de su certificación, posteriormente, quedará definido con base en estos registros la periodicidad requerida.
- Para aquellas situaciones en las que los MRC se someten a condiciones no controladas, particularmente cuando los MRC salen de las instalaciones permanentes del laboratorio para los servicios realizados en campo, los MRC deben ser verificados después de ser certificados/calibrados y a su regreso después de cada servicio.

6. TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES

Los aspectos relacionados con la trazabilidad de las medidas tienen que ser acordes con lo dispuesto en la política vigente de la ema [5].

La trazabilidad de los materiales de referencia y equipo de medición debe ser respecto a laboratorios acreditados por la *ema*, institutos nacionales de metrología, signatarios del acuerdo de reconocimiento mutuo del CIPM o laboratorios extranjeros acreditados por entidades firmantes de los ARM de ILAC.

6.1. Trazabilidad, calibración y patrón

Trazabilidad metrológica: Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado pueda relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida. [2]

Patrón: Realización de la definición de una magnitud dada, con un valor determinado y una incertidumbre de medida asociada, tomada como referencia. [2]

Un material de referencia certificado, también, es un patrón de medición.

Calibración: Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación. [2]

Verificación: Aportación de evidencia objetiva de que un elemento satisface los requisitos especificados. [2]

Debe notarse que la calibración NO incluye operaciones de ajuste.

6.2. Utilidad de la trazabilidad

La trazabilidad es la propiedad de las medidas que permite hacer comparaciones entre ellas, por lo que es indispensable para construir la confianza en las mismas. Cabe subrayar que sólo tienen sentido las comparaciones entre medidas asociadas a una misma magnitud.

La trazabilidad de una medición está relacionada con la disseminación de la unidad correspondiente a esa medición. La expresión del valor de una magnitud incluye la referencia a una unidad de medida, la cual ha sido elegida por acuerdo, y por tanto, las medidas de la misma magnitud deben estar referidas a la misma unidad. Aún cuando la definición de trazabilidad no impone limitaciones sobre la naturaleza de las referencias determinadas, es conveniente lograr la uniformidad universal de las mismas mediante el uso de las unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, las cuales ya han sido convenidas en el marco de la Convención del Metro. En México, es obligatorio el uso del Sistema General de Unidades de Medida [4], el cual contiene a las unidades del SI.

La definición de cada una de las unidades del SI puede llevarse a la práctica mediante el uso de algún instrumento, artefacto o sistema de medición, lo cual de hecho, es la realización física de la unidad de medida. Un patrón nacional de medida se establece mediante la realización física de una unidad de medida, con la característica de que mantiene, tanto la menor incertidumbre de medida en una nación, cuanto la comparabilidad con patrones nacionales de otros países. El patrón nacional constituye el primer eslabón de la cadena de trazabilidad en una nación. Estas realizaciones están usualmente bajo la responsabilidad de los institutos nacionales de metrología, quienes diseminan las unidades de medida al siguiente eslabón en la cadena de trazabilidad. Las calibraciones de instrumentos o patrones de medida constituyen los eslabones de la cadena de trazabilidad.

Las magnitudes derivadas tienen trazabilidad originada en más de una referencia determinada, en cuyo caso aparecen varias cadenas de trazabilidad que parten de las unidades base que componen la unidad derivada, y se encuentran en un punto de concurrencia que eventualmente conecta a las medidas bajo examen. Nuevamente, las cadenas pueden estar constituidas por calibraciones o por la aplicación apropiada de los métodos correspondientes.

6.3. Elementos de la trazabilidad

Los criterios relativos a la trazabilidad de las medidas deben atender los elementos siguientes:

- el resultado de las mediciones cuya trazabilidad se desea mostrar;
- las referencias determinadas, preferentemente patrones nacionales o internacionales;
- cadena de comparaciones, es decir conjunto de calibraciones que conecta el resultado de la medición con las referencias determinadas;
- el valor de la incertidumbre de las mediciones, de preferencia, en cada eslabón;
- la referencia al procedimiento de calibración, de ser posible, en cada eslabón;
- la referencia al organismo responsable de la calibración en cada eslabón.

Por otro lado, para asegurar que la trazabilidad de un resultado de medición o del que el valor de un patrón se mantiene, es indispensable tener un registro de los tiempos de calibración y vigencia de la calibración que garanticen el buen funcionamiento de los equipos y una incertidumbre confiable. La trazabilidad de los materiales de referencia y equipos de medición es a patrones nacionales vía laboratorios acreditados por la **ema** y cuando no se cuente en el país con un patrón específico a patrones nacionales de otros países vía institutos nacionales de metrología reconocidos, signatarios del acuerdo de reconocimiento mutuo del CIPM o laboratorios extranjeros acreditados por entidades firmantes de los ARM de ILAC.

7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Los aspectos relacionados con la incertidumbre de las mediciones deben ser acordes con lo dispuesto en la política de la ema al respecto [6].

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. [2]

7.1. Elementos de la incertidumbre de la medición

Todo resultado de medición debe ser acompañado de una estimación de su incertidumbre. La expresión de la incertidumbre de medición debe indicar claramente el intervalo de valores atribuibles razonablemente al mensurando, además de una declaración del nivel de confianza p asociado a ese intervalo, o una indicación con información equivalente como el llamado factor de cobertura k .

Nivel de confianza: Fracción de la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de medición y su incertidumbre. [3]

Factor de cobertura: Número mayor que uno por el que se multiplica una incertidumbre típica combinada para obtener una incertidumbre expandida. [3]

La declaración de la incertidumbre de medición es indispensable en los resultados de calibración o en la aplicación de mediciones en los procesos de diseminación de unidades de medida, dado que éstos denotan los eslabones de la cadena de trazabilidad.

En los procedimientos de calibración se deben incluir los siguientes elementos sobre incertidumbre de la medición:

- a) El modelo matemático de la medición, descrito mediante una expresión matemática acompañada de la nomenclatura correspondiente, y la mención explícita de las hipótesis necesarias para su validez.
- b) La lista de las fuentes de incertidumbres significativas y una descripción, breve y suficiente de las mismas.
- c) La mención a fuentes de incertidumbre que típicamente no aportan contribuciones significativas, pero que pueden resultar significativas bajo condiciones que pudieran ocurrir en el transcurso de una medición.
- d) Una tabla con el “presupuesto de incertidumbre” que contenga al menos, para cada fuente de incertidumbre, su variabilidad, la distribución de probabilidad que se le asocie, el coeficiente de sensibilidad y su contribución a la incertidumbre estándar combinada de la medición. La tabla también debe mostrar la incertidumbre estándar combinada, incluyendo las consideraciones a la correlación entre fuentes de incertidumbre.

- e) Una nota relativa a la correlación entre fuentes de incertidumbre.
- f) Una nota relativa a la distribución de probabilidad del mensurando.
- g) La forma en que se realiza el cálculo y la expresión de la incertidumbre expandida de la medición, incluyendo preferentemente y cuando aplique, los grados de libertad asociados a cada contribución y el número efectivo de grados de libertad.
- h) Cada laboratorio realiza sus propias pruebas y consideraciones sobre la estimación de la incertidumbre de sus mediciones, lo cual debe estar claramente documentado en el procedimiento correspondiente.

7.2. Estimación de la incertidumbre de medición

7.2.1. Mesurando

El mesurando es el error de medida presente en la indicación para las escalas de reflectancia y para cada coordenada de los espacio de color del instrumento.

7.2.2. Variables aleatorias involucradas en el proceso de medición.

$$e = f(s, re, p) \quad (1)$$

Donde:

- e*: Error o diferencia de la medición
- s*: es la desviación estándar de la prueba de repetibilidad
- re*: resolución del instrumento.
- p*: Incertidumbre del certificado del material de referencia (MRC)

Para la determinación de incertidumbre se tomarán en cuenta al menos la repetibilidad de las lecturas, resolución del instrumento y certificado del material de referencia.

7.2.3. Función matemática que describe el proceso de medición

$$e = (\bar{L}_i - L_r) \quad (2)$$

Donde:

- e*: es el error o la diferencia de medición
- \bar{L}_i : Es la lectura promedio del instrumento.
- L_r : Es el valor de referencia

7.2.4. Evaluación de la incertidumbre combinada

Se establece la expresión para la estimación de la incertidumbre combinada del mensurando $u_c(e)$ con base a la relación matemática y a la ley de propagación de los errores. En este caso no existe correlación entre las variables por lo que la expresión queda como:

$$u_c(e) = \sqrt{\left(\frac{\partial e}{\partial s} u(s)\right)^2 + \left(\frac{\partial e}{\partial re} u(re)\right)^2 + \left(\frac{\partial e}{\partial p} u(p)\right)^2} \quad (3)$$

Como los parámetros que contribuyen a la incertidumbre de la medición están en las mismas unidades y son independientes entre sí los coeficientes de sensibilidad son igual a 1.

$$u_c(e) = \sqrt{u^2(s) + u^2(re) + u^2(p)} \quad (4)$$

7.2.5. Estimación de la incertidumbre asociada a cada variable

7.2.5.1. Para la estimación de la incertidumbre asociada a la prueba de repetibilidad se utiliza la evaluación de la incertidumbre tipo A. En este caso se efectúan n mediciones y los grados de libertad a considerar son: $(n-1)$. La incertidumbre se evalúa con la siguiente expresión:

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Donde:

- s : es la desviación estándar estimada para la prueba de repetibilidad
- n : número de repeticiones

7.2.5.2. Para el caso de la resolución del instrumento, se utilizará el método tipo B para la evaluación de la incertidumbre. Se considera en este caso que la probabilidad es la misma para cualquier valor y por ende la distribución es de tipo rectangular y la expresión para evaluar dicha incertidumbre es con 100 grados de libertad:

$$u(re) = \frac{re}{\sqrt{12}} \quad (6)$$

Donde:

- re : representa la resolución del instrumento indicador o sujeto a calibración.

7.2.5.3. Para la incertidumbre estándar del patrón se utiliza el valor informado de incertidumbre en el certificado del MRC para cada punto de medición y teniendo en cuenta el valor del factor cobertura reportado " k ". Por lo tanto la incertidumbre estándar del patrón se evalúa dividiendo su incertidumbre expandida entre el factor de cobertura. Los grados de libertad se considerarán 200 o lo que reporte el laboratorio que emite el certificado.

$$u(p) = \frac{U}{k} \quad (7)$$

Donde:

U : es la incertidumbre expandida del material de referencia certificado (MRC)

k : es el factor de cobertura.

7.2.5.4. Factor de cobertura

El factor de cobertura k es un factor que multiplica a la incertidumbre combinada y está íntimamente ligado al número de grados de libertad de la medición y al nivel de confianza con el que se desea informar el resultado.

La incertidumbre estándar combinada u_c representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando que contiene el valor verdadero con una probabilidad p de 68 % aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal. Por lo general se desea una probabilidad mayor, lo que se obtiene expandiendo el intervalo de incertidumbre al multiplicarlo por un factor k , llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida U .

$$U = ku_c \quad (8)$$

7.2.6. Incertidumbre expandida, informe del resultado

La incertidumbre expandida U indica entonces el intervalo, llamado intervalo de confianza, que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de p es llamado nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

7.2.7. Distribución t de Student.

Es frecuente, que los valores del mensurando sigan una distribución normal. Sin embargo, el mejor estimado del mensurando, la media (obtenida por muestreos de n medidas repetidas) dividida entre su desviación estándar, sigue una distribución llamada t de Student, la cual refleja las limitaciones de la información disponible debidas al número finito de medidas y el desconocimiento a ciencia cierta de la propia desviación estándar de la distribución normal. Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando n tiende a infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando n es pequeña.

La distribución t de Student es caracterizada por un parámetro ν llamado número de grados de libertad. Considerando lo anterior, es necesario ampliar el intervalo correspondiente al nivel de confianza p , por lo que la ecuación (8) se transforma, en donde el factor $t_p(\nu)$ indica los límites del intervalo correspondiente al nivel de confianza p de la distribución y su valor siempre es mayor o igual que el factor k (tomado de la distribución normal). Sus valores se encuentran en tablas:

$$U = t_p(v)u_c(e) \quad (9)$$

La relación entre el factor de cobertura k y el nivel de confianza p depende de la distribución de probabilidad del mensurando.

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN

En el documento criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 de ema [7] se establece que para los procedimientos de calibración ya sean normalizados o desarrollados por el laboratorio, éste debe aplicar uno o varios de los incisos siguientes, tomando en cuenta que el fin es demostrar que el método se encuentra validado y que se identificaron y validaron los aspectos que puedan influir sobre la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones:

- Comparación de resultados alcanzados con otros métodos.
- Comparaciones entre laboratorios. Cuando se comparan los resultados obtenidos por uno o más laboratorios externos (preferentemente acreditados) utilizando un método y se analizan por medio de normas o documentos técnicamente válidos.
- Evaluación sistemática de los factores que tienen influencia en los resultados.
- Evaluación de la incertidumbre de los resultados con base en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y de la experiencia práctica.

Por lo que la prueba de validación se puede llevar a cabo calibrando dos o más instrumentos. La estadística a utilizar sería, para el caso de dos instrumentos, la F de Fisher para determinar que las diferencias en la incertidumbre son o no debidas al azar, y la t de Student para definir que las diferencias del mejor estimado del error son o no debidas al azar. Para los caso de más de dos instrumentos utilizar el método de error normalizado; dado que los instrumentos serán de diferentes laboratorios se puede establecer como una comparación entre laboratorios.

8.1. Criterio del Error Normalizado

Este criterio de aceptación es uno de los más comunes dentro de las comparaciones entre laboratorios.

Para este criterio se requiere un valor de referencia con su correspondiente incertidumbre y se tienen en cuenta las siguientes suposiciones:

- Los errores de los laboratorios respecto al valor de referencia siguen una curva normal.
- Las incertidumbres de los errores, del valor de referencia y de los valores de referencia están expresados con el mismo factor de cobertura, por lo general igual a 2.

- Esto supone que la desviación estándar de la función de distribución de probabilidad de errores es la mitad del denominador del error normalizado.
- La correlación entre los valores de los laboratorios participantes es nula.
- Con frecuencia esta hipótesis no se cumple, en especial cuando los instrumentos de medida son calibrados con el mismo patrón.

Para calcular el error normalizado, se utiliza la ecuación (10).

$$E_n = \frac{x_i - x_{Ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{Ref}^2}} \quad (10)$$

Donde:

x_i : es el estimado del laboratorio.

x_{Ref} : es el valor de referencia.

U_i : es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio.

U_{Ref} : es la incertidumbre expandida del valor de referencia.

El criterio de aceptación se aplica utilizando la ecuación (11).

$$|E_n| \leq 1 \quad (11)$$

9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN

9.1. Condiciones de medición y calibración

Los laboratorios documentarán que consideran lo siguiente, ya sea en registros o procedimientos:

- Registrar condiciones generales del instrumento antes de calibración (funcionamiento y limpieza).
- Registrar la temperatura y humedad relativa durante la calibración.
- Los espectrocolorímetros y colorímetros deben estar en lugares seguros y alejados de áreas calientes.
- No realizar la calibración si las condiciones ambientales están fuera de las condiciones de uso del equipo y MRC.
- Los MRC deberán utilizarse de la misma forma en la que se calibraron.

Los factores que afectan los resultados de una calibración de un espectrocolorímetro o colorímetro son:

a) Polvo

- b) Condensación de humedad
- c) Mala limpieza del MRC
- d) Manipulación inapropiada

9.2. Documentos e instrumentos necesarios

- Procedimiento(s) documentado(s) para la manipulación, almacenamiento y transporte de un MRC.
- Guantes libres de polvos y fibras.
- De acuerdo con la naturaleza del MRC, se podrá emplear una brocha de pelo de camello ó aire comprimido seco para eliminar pelusa o partículas estáticas en su superficie.
- Estuche apropiado para el resguardo de los MRC.

Para iniciar el proceso de calibración se deben considerar como buenas prácticas de laboratorio el uso de bata y tener las manos limpias, libres de polvo y grasa para el manejo de los materiales de referencia.

10. REFERENCIAS

- [1] NMX-EC-17025-IMNC-2006 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [2] NMX-Z-055-IMNC-2009 Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM); equivalente al documento ISO/IEC GUIDE 99:2007 y a la tercera edición del VIM.
- [3] NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la expresión de la incertidumbre de las mediciones; equivalente al documento Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.
- [4] NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida.
- [5] MP-CA006, Trazabilidad de las Mediciones - Política de ema vigente
- [6] MP-CA005, Incertidumbre de Mediciones - Política de ema vigente
- [7] MP-FE005, Criterios de Aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 / ISO/IEC 17025:2005 - Guía de ema vigente.
- [8] CIE 015:2004 Colorimetry, 3ra edición.
- [9] CIE S 017/E:2011: ILV: International Lighting Vocabulary