

GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LOS SERVICIOS DE CALIBRACIÓN DE RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO

México, Revisión 2, Febrero 2009

Derechos reservados ©

PRESENTACIÓN

Para asegurar la uniformidad y validez técnica de la expresión de la trazabilidad de las mediciones y de la estimación de la incertidumbre de las mismas, la entidad mexicana de acreditación, a. c., solicitó al Centro Nacional de Metrología la revisión y elaboración de Guías Técnicas sobre 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 emα, 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.

El Centro Nacional de Metrología coordinó la elaboración de las Guías, proponiendo criterios técnicamente sustentados, procurando que las opiniones de los Subcomités fueran apropiadamente consideradas y asegurando la coherencia de las mismas con otros documentos técnicos de referencia.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones observan lo establecido en documentos de referencia conocidos ampliamente en la comunidad internacional, en los cuales se fundamentan las políticas de Trazabilidad e Incertidumbre de la entidad mexicana de acreditación.

Las Guías aportan criterios técnicos que sirven de apoyo a la aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006. La coherencia de las Guías con esta norma y con otros documentos de referencia, contribuye a asegurar la confiabilidad y uniformidad de las mediciones que realizan los laboratorios acreditados.

Abril de 2008.

Dr. Héctor O. Nava Jaimes

María Isabel López Martínez

Director General
Centro Nacional de Metrología

Directora Ejecutiva
entidad mexicana de acreditación, a. c.

AGRADECIMIENTOS

La entidad mexicana de acreditación expresa su reconocimiento al Fondo de Apoyo para la Micro, Pequeña y Mediana Empresa (FONDO PYME), auspiciado por la Secretaría de Economía, por haber proporcionado los recursos financieros para la elaboración de este documento, mediante el proyecto aprobado con folio FP2007-1605 de nombre “Elaboración de guías técnicas sobre trazabilidad e incertidumbre para la medición que permitan el fortalecimiento del Sistema Nacional de Acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración” y por este medio hace patente su sincero reconocimiento y agradecimiento a la Secretaría de Economía, a la Subsecretaría para la Pequeña y Mediana Empresa, a la Dirección General de Desarrollo Empresarial y Oportunidades de Negocio, y a los profesionales que aportaron su tiempo y conocimiento en su desarrollo, destacando a los responsables de la elaboración:

GRUPO DE TRABAJO

Grupo de Trabajo que participó en la elaboración de esta Guía:

Nora Isabel Cisneros Treviño	(Mas Instrumentos)
David Correa Jara	(EMA)
Javier Escalante Estrella	(CICY)
Mario Guillermo García Reyes	(SIMCA)
Haideé Lucía González Gómez	(CIATEC)
J. Manuel Maldonado Razo	(CENAM)
José Julio Mares Hernández	(CIATEC)
Ricardo Martínez Laguna	(CIDESI)
José Luis Muñoz Muñoz	(VOLUMEX)
César Guillermo Nájera Martell	(CIATEQ)
Enrique Ovando Yshikaua	(IMP)
Beatriz Rangel Centeno	(Independiente)
Jose Ángel Sevilla García	(SIMCA)
Raúl Solís Ramírez	(AMMAC)
Sonia Trujillo Juárez	(CENAM)
Roberto Arias	(CENAM) (Revisión versión 02)

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	2
AGRADECIMIENTOS	3
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	12
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS	16
6. TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES	16
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	19
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN	28
9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN	28
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
Anexo A. Tabla 3. Ejemplo del presupuesto de incertidumbre en la determinación del volumen de un recipiente de 100 mL	33
Anexo B. Documentación de la trazabilidad de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad hasta el patrón internacional de masas mantenido en el BIPM.	35

1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

El propósito de esta Guía Técnica es establecer los criterios y requisitos que deberán tomarse en cuenta durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios que calibran recipientes volumétricos por el método gravimétrico, para 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 en preparación para ser acreditados; o
- c) por los interesados en iniciar un laboratorio de calibración.

Esta guía técnica está destinada a complementar y dar detalles sobre la forma de cumplir los requisitos de trazabilidad e incertidumbre de las mediciones en la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, establecidos en la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [2]. En ningún caso debe interpretarse el contenido de esta Guía Técnica 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 o de ensayo 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 la Guía Técnica, en cuyo caso deberá discutirse el asunto en el cuerpo colegiado competente, como el Comité de evaluación o el subcomité de evaluación, con la participación de los autores de la Guía Técnica y del CENAM.

2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA

Esta guía técnica comprende la determinación de la trazabilidad e incertidumbre en la calibración de recipientes volumétricos de vidrio, plástico y metal para contener y para entregar con coeficiente de dilatación cúbica conocido, con volúmenes desde 1 μL hasta 50 L, cuando se utiliza la técnica de pesado de lectura directa en el cálculo de la masa por el método gravimétrico.

3. MENSURANDO

En la calibración de recipientes volumétricos, la magnitud sujeta a medición es el volumen de líquido que el recipiente contiene o entrega a la temperatura de referencia (20 °C)

Mensurando: Magnitud particular sujeta a medición [1].

Magnitud: Atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que es susceptible de ser diferenciado cualitativamente y determinado cuantitativamente [1].

Medición: Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud [1].

Valor (de una magnitud): Expresión cuantitativa de una magnitud particular, expresada generalmente en la forma de una unidad de medida multiplicada por un número [1].

Unidad: Magnitud particular, definida y adoptada por convención, con la cual se comparan las otras magnitudes de la misma naturaleza para expresar cuantitativamente su relación con esta magnitud [1].

Ejemplo: volumen de líquido entregado por una pipeta de pistón, a una temperatura de referencia igual a 20 °C.

3.1 Intervalo típico de medición

Para fines de esta Guía Técnica, el intervalo típico de medición se refiere al valor del mensurando que se obtiene típicamente al aplicar el método gravimétrico. El **intervalo típico** de medición se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Incertidumbres típicas en la calibración de recipientes volumétricos y aparatos operados por pistón por el método gravimétrico.

Pipetas de pistón

Servicio / Patrón	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
Calibración de pipetas de pistón	1 μL	2 % del volumen entregado
	2 μL	1 % del volumen entregado
	5 μL	0,8 % del volumen entregado
	10 μL	0,4 % del volumen entregado
	20 μL	0,3 % del volumen entregado
	50 μL	0,3 % del volumen entregado
	100 μL	0,3 % del volumen entregado
	200 μL	0,3 % del volumen entregado
	500 μL	0,3 % del volumen entregado
	1 mL	0,3 % del volumen entregado
	2 mL	0,3 % del volumen entregado
	5 mL	0,3 % del volumen entregado
	10 mL	0,2 % del volumen entregado

Buretas de pistón

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
Calibración de buretas de pistón manejadas con motor	1 mL	0,2 % del volumen entregado
	2 mL	0,2 % del volumen entregado
	5 mL	0,1 % del volumen entregado
	10 mL	0,07 % del volumen entregado
	20 mL	0,07 % del volumen entregado
	25 mL	0,07 % del volumen entregado
	50 mL	0,05 % del volumen entregado
	100 mL	0,03 % del volumen entregado
Calibración de buretas de pistón manuales	1 mL	0,2 % del volumen entregado
	2 mL	0,2 % del volumen entregado
	5 mL	0,1 % del volumen entregado
	10 mL	0,1 % del volumen entregado
	20 mL	0,07 % del volumen entregado
	25 mL	0,07 % del volumen entregado
	50 mL	0,07 % del volumen entregado
	100 mL	0,07 % del volumen entregado

Dispensadores de pistón

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
Calibración de dispensadores de pistón de entrega simple	0,01 mL	0,7 % del volumen entregado
	0,02 mL	0,7 % del volumen entregado
	0,05 mL	0,5 % del volumen entregado
	0,1 mL	0,5 % del volumen entregado
	0,2 mL	0,3 % del volumen entregado
	0,5 mL	0,3 % del volumen entregado
	1 mL	0,2 % del volumen entregado
	2 mL	0,2 % del volumen entregado
	5 mL	0,2 % del volumen entregado
	10 mL	0,2 % del volumen entregado
	25 mL	0,2 % del volumen entregado
	50 mL	0,2 % del volumen entregado
	100 mL	0,2 % del volumen entregado
	200 mL	0,2 % del volumen entregado

Dilutores de pistón según ISO 8655-4

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
Calibración de dilutores de pistón	0,05 mL	0,6 % del volumen entregado
	0,1 mL	0,5 % del volumen entregado
	0,2 mL	0,3 % del volumen entregado
	0,5 mL	0,3 % del volumen entregado
	1 mL	0,2 % del volumen entregado
	2 mL	0,2 % del volumen entregado
	5 mL	0,2 % del volumen entregado
	10 mL	0,2 % del volumen entregado
	25 mL	0,2 % del volumen entregado
	50 mL	0,2 % del volumen entregado
	100 mL	0,2 % del volumen entregado

Utensilios y recipientes volumétricos de vidrio

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
Calibración de pipetas	1 mL	0,20 % del volumen entregado
	2 mL	0,10 % del volumen entregado
	5 mL	0,04 % del volumen entregado
	10 mL	0,03 % del volumen entregado
	15 mL	0,03 % del volumen entregado
	25 mL	0,02 % del volumen entregado
	50 mL	0,01 % del volumen entregado
	100 mL	0,01 % del volumen entregado
Calibración de matraces volumétricos	1 mL	0,70 % del volumen contenido
	5 mL	0,07 % del volumen contenido
	10 mL	0,05 % del volumen contenido
	20 mL	0,015 % del volumen contenido

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
	25 mL	0,015 % del volumen contenido
	50 mL	0,015 % del volumen contenido
	100 mL	0,011 % del volumen contenido
	200 mL	0,007 % del volumen contenido
	250 mL	0,007 % del volumen contenido
	500 mL	0,007 % del volumen contenido
	1 000 mL	0,007 % del volumen contenido
	2 000 mL	0,007 % del volumen contenido
	1 mL	0,7 % del volumen entregado
	5 mL	0,28 % del volumen entregado
	10 mL	0,20 % del volumen entregado
	20 mL	0,060 % del volumen entregado
	25 mL	0,060 % del volumen entregado
	50 mL	0,060 % del volumen entregado
	100 mL	0,044 % del volumen entregado
	200 mL	0,028 % del volumen entregado
	250 mL	0,028 % del volumen entregado
	500 mL	0,028 % del volumen entregado
	1 000 mL	0,028 % del volumen entregado
	2 000 mL	0,028 % del volumen entregado
Calibración de buretas	5 mL	0,03 % del volumen entregado
	10 mL	0,03 % del volumen entregado
	25 mL	0,02 % del volumen entregado
	50 mL	0,02 % del volumen entregado
	100 mL	0,02 % del volumen entregado
Calibración de probetas	100 mL	0,8 % del volumen contenido

Servicio	Alcance	$U(V_{20}), k = 2$
	200 mL	0,8 % del volumen contenido
	250 mL	0,8 % del volumen contenido
	500 mL	0,4 % del volumen contenido
	1 000 mL	0,4 % del volumen contenido
Picnómetros Gay-Lussac	25 mL	0,004% del volumen contenido
	50 mL	0,004% del volumen contenido
	100 mL	0,004% del volumen contenido

Medidas volumétricas metálicas de cuello graduado.

Servicio	Alcance	Características del instrumento (Resolución)	$U(V_{20}), k = 2$
Medida volumétrica de cuello graduado	2 L	10 mL	0,5 % del volumen entregado
	5 L	5 mL	0,03 % del volumen entregado
	10 L	5 mL	0,02 % del volumen entregado
	20 L	10 mL	0,015 % del volumen entregado
	50 L	10 mL	0,01 % del volumen entregado
Calibración de recipientes metálicos especiales	≤50 L		0,05 % del volumen

Nota 1: Para recipientes volumétricos con volúmenes nominales intermedios entre los volúmenes especificados en la Tabla 1, se aplicarán los valores de incertidumbre que corresponden al próximo volumen nominal mayor. Esto significa, por ejemplo, que la incertidumbre expandida del volumen que entregaría una pipeta de 30 mL sería del orden de 0,01 % del volumen entregado.

Nota 2: Las incertidumbres mostradas en la tabla 1 son típicas de un laboratorio de calibración con equipos y condiciones ambientales que cumplen con los requerimientos de la normatividad [2, 5, 6], pero no necesariamente aplican para todos los laboratorios, ya que éstas pueden ser mayores o menores dependiendo, por ejemplo, de las condiciones ambientales del laboratorio, del número de mediciones que se llevan a cabo durante la calibración y de la incertidumbre de

los equipos que intervienen en la calibración. En todo caso, el laboratorio deberá demostrar durante el proceso de evaluación su capacidad para alcanzar las incertidumbres de medición que manifiesta.

3.2 Incertidumbre de medición típica.

Los valores de incertidumbre típicos se describen en la Tabla 1.

Ejemplo: el volumen de líquido que contiene o entrega un matraz volumétrico con volumen nominal igual a 100 mL puede ser determinado con una incertidumbre expandida típica de 0,011 %.

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: el sistema de medición, que incluye equipos e instrumentos para medir, 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 medición: Secuencia lógica de las operaciones, descritas de manera genérica, utilizada en la ejecución de las mediciones [1].

El método de medición aplicable a la calibración de recipientes volumétricos que compete a esta Guía es el Método Gravimétrico, en donde se determina la masa de agua destilada a partir de la diferencia del peso de la masa del recipiente vacío y el peso de la masa del recipiente con agua; se registran la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa, para realizar la evaluación del volumen a la temperatura de referencia. La densidad del agua destilada se conoce en función de la temperatura del agua.

4.2 Documentos de consulta

Normas aplicables:

- NMX-BB-086-1982 “Utensilios y recipientes volumétricos de vidrio para laboratorio-Especificaciones”.
- NOM-041-SCFI-1997 “Instrumentos de medición- Medidas volumétricas metálicas cilíndricas para líquidos de 25 mL a 10 L”.
- NOM-042-SCFI-1997 “Instrumentos de medición- Medidas volumétricas metálicas para líquidos con capacidades de 5 L, 10 L y 20 L”.

- NMX-CH-049- IMNC -2006 “Instrumentos de medición- Medidas volumétricas para líquidos- Método de calibración”.
- NMX-CH-140-IMNC-2006 “Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones”.
- ISO-DIS-8655-6:2001 “Piston-operated volumetric apparatus – Part 6: Gravimetric test methods”.
- ISO/TR 20461:2000 “Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method”.
- ISO-4787-1984 “Laboratory glassware – Volumetric glassware – Methods for use and testing of capacity”.
- ILM-R43:1981 “Standard graduated flasks for verification officer”.
- NMX-CH-20461-2005 “Directrices para la determinación de la incertidumbre para mediciones de volumen usando el método gravimétrico”.
- ASTM-E 542-01 “Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus”.

4.3 Procedimiento de medición

Procedimiento de medición: Conjunto de operaciones, descrito específicamente, para realizar mediciones particulares de acuerdo a un método de medición dado [1].

El procedimiento de medición aplicable al método gravimétrico se resume en los siguientes puntos:

1. Limpieza del recipiente volumétrico que se pretende calibrar
2. Acondicionamiento a la temperatura de prueba del recipiente y de los equipos a la temperatura del laboratorio donde se realiza la calibración.
3. Llenado con agua destilada y ajuste del menisco.
4. Determinación de la masa de agua, midiendo la masa del recipiente vacío y lleno
5. Registro de la temperatura del agua.
6. Registro de las condiciones ambientales.
7. Cálculo del volumen.
8. Resultados de la medición y estimación de incertidumbre

Nota 1: Para los instrumentos de pistón se exentan los puntos 1 y 3.

Nota 2: Los instrumentos graduados como probetas, buretas y pipetas graduadas; así como las pipetas de pistón, se calibran en por lo menos tres puntos: el volumen nominal, 50% del volumen nominal y el 10% del volumen nominal.

4.4 Equipos e instalaciones

A continuación se describen los equipos necesarios para realizar la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. Adicionalmente se identifican aquellos instrumentos o equipos utilizados en la medición o monitoreo de las magnitudes de influencia que influyen sobre la trazabilidad o la incertidumbre de las mediciones.

4.4.1. Balanza

Balanza con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado, y con una resolución de al menos $\frac{1}{10}$ de la tolerancia del instrumento, de acuerdo a la norma ISO 4787. Para micro-volúmenes, la resolución de la balanza deberá estar de acuerdo a la Tabla 2.

Tabla 2 Requisitos mínimos para balanzas usadas en la calibración de aparatos volumétricos de pistón de acuerdo con la norma ISO-8655-6 [7]

Volumen seleccionado del instrumento que se calibra, V	Resolución de la balanza	Incertidumbre estándar de medición de la balanza
$1 \mu\text{L} \leq V \leq 10 \mu\text{L}$	0,001 mg	0,002 mg
$10 \mu\text{L} \leq V \leq 100 \mu\text{L}$	0,01 mg	0,02 mg
$100 \mu\text{L} \leq V \leq 1\ 000 \mu\text{L}$	0,1 mg	0,2 mg
$1 \text{ mL} \leq V \leq 10 \text{ mL}$	0,1 mg	0,2 mg
$10 \text{ mL} \leq V \leq 200 \text{ mL}$	1 mg	2 mg

4.4.2. Termómetro.

El termómetro para medir la temperatura del aire debe contar con calibración vigente, emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 1°C .

4.4.3. Barómetro.

El barómetro debe contar con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 100 Pa.

4.4.4. Higrómetro.

El higrómetro debe contar con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 10%.

4.4.5. Agua.

El agua utilizada en las calibraciones debe ser destilada o des-ionizada (grado 3) según la norma ISO-3696 [8]

Tabla 3 Requisitos de agua grado 3 conforme a la norma ISO 3696.

Parámetro	Grado 3
pH a 25 °C	5 a 7,5
Conductividad eléctrica máxima a 25 °C	$\leq 0,5$ mS/m
Materia oxidizable máxima	0,4 mg/L
Contenido de oxígeno (O)	
Residuos máximos después de evaporación por sobrecalentamiento a 110 °C	2 mg/kg

Nota: Una forma de asegurar la calidad del agua es medir en forma periódica su conductividad eléctrica.

4.4.6. Instalaciones.

Las instalaciones donde se realizan las mediciones deben contar con un sistema de control de temperatura adecuado, tal que garantice una estabilidad de temperatura de $\pm 0,5$ °C en una hora, cuando se calibran volúmenes desde 1 μ L y hasta 5 L. Para volúmenes de 5 L en adelante, la estabilidad de temperatura durante la calibración deberá ser de ± 1 °C en dos horas.

Las balanzas deben situarse en un lugar libre de vibraciones y corrientes de aire.

4.5 Competencia técnica del personal

El personal encargado de realizar las calibraciones deberá contar por lo menos con un nivel académico técnico, además de tener conocimientos comprobables en:

Metrología básica.

- Términos básicos de metrología.
- Características de los instrumentos de medición.
- Trazabilidad y patrones de medición.
- Sistema internacional de unidades, SI.
- Estructura metrológica nacional.

Ley Federal de Metrología, Título segundo, Metrología.

Metrología de volumen.

- Normatividad aplicable.
- Métodos de calibración.
- Especificaciones de construcción de recipientes volumétricos.

Estimación de incertidumbres.

NMX-EC-17025-IMNC edición vigente.

Política de trazabilidad, incertidumbre y ensayos de aptitud de la *ema*

Debe contar con experiencia en la calibración de recipientes volumétricos comprobable mínimo de un año y habilidad demostrada durante la evaluación.

Ejemplos:

- 1.- Se requiere habilidad para aforar llenar un matraz volumétrico con el fin de obtener una repetibilidad confiable.
- 2.- Para la calibración de una pipeta de pistón, se requiere experiencia y habilidad para realizar la secuencia del ciclo de pipeteo en 60 segundos como máximo. Los resultados deberán estar dentro de los errores máximos permisibles que marca ISO 8655-2 [7]

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

Este apartado es especialmente importante para las mediciones realizadas en un laboratorio de ensayo.

6. TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES

Los aspectos relacionados con la trazabilidad de los resultados de medición son acordes con lo dispuesto en la política de la ema al respecto [13].

La trazabilidad de los resultados obtenidos con los patrones y equipos de medición debe ser conforme a lo establecido en la política de trazabilidad de la ema.

6.1 Trazabilidad, calibración y patrón

Trazabilidad: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón, tal que éstos puedan ser relacionados con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas [1].

Notas

- i. Este concepto se expresa frecuentemente por el adjetivo trazable.
- ii. La cadena ininterrumpida de comparaciones es llamada cadena de trazabilidad.

Patrón: Medida materializada, aparato de medición o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, o uno o varios valores conocidos de una magnitud, para servir de referencia [1].

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

Calibración: Conjunto de operaciones que establecen bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores indicados por un aparato o sistema de medición o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones [1].

Verificación: Confirmación y provisión de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos especificados [4].

Debe notarse que la calibración NO incluye operaciones de ajuste.

6.2 Utilidad de la trazabilidad

La trazabilidad es la propiedad de los resultados de medición 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 un resultado de medición está relacionada con la diseminación 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 [3], 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 medición, con la característica de que mantiene, tanto la menor incertidumbre de medición 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 medición al siguiente eslabón en la cadena de trazabilidad. Las calibraciones de instrumentos o patrones de medición 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 los resultados de medición deben atender los elementos siguientes

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

La siguiente es la lista de los equipos de medición que deben estar calibrados con trazabilidad a los patrones correspondientes de acuerdo a la política de trazabilidad de **ema**, para llevar a cabo calibraciones de volumen por el método gravimétrico.

- 1 Balanza (patrones nacionales, según política de trazabilidad de **ema**)
- 2 Termómetro
- 3 Higrómetro
- 4 Barómetro

Por otro lado, para asegurar que la trazabilidad de un resultado de medición o del 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 forma de garantizar el estado de calibración de los instrumentos o patrones entre calibración y calibración es a través de la verificación periódica de los valores registrados en los informes o certificados.

Para mantener la trazabilidad de los resultados de medición de la balanza es recomendable verificar periódicamente que los resultados sean confiables, esto se puede hacer por ejemplo, tomando como referencia un juego de pesas con calibración vigente, de clase y exactitud adecuadas para la balanza que se quiere verificar, teniendo en cuenta las precauciones que implica el manejo de las pesas como es el uso de guantes de algodón y el mantenerlas en un lugar libre de polvo.

El uso de patrones de control tiene el propósito de:

- a) asegurar el mantenimiento de la trazabilidad de los resultados de medición mediante la comprobación del estado de calibración de los instrumentos entre las calibraciones programadas;
- b) estimar la contribución de la incertidumbre de la medición atribuible a la deriva de los instrumentos de medición; y ,
- c) determinar con mayor certeza los periodos de calibración.

Es posible lograr trazabilidad a las unidades apropiadas en alcances de medición distintos a los cubiertos por las referencias determinadas, siempre y cuando se aplique un procedimiento de medición previamente validado para ello.

Por ejemplo, se logra trazabilidad para valores de medición muy grandes de masa que no están cubiertos por el patrón nacional mediante la aplicación del método de sustitución de carga, siempre y cuando, el método de medición esté validado y el laboratorio demuestre su competencia para aplicarlo, entendiendo que la validación del método incluye la correcta estimación de la incertidumbre de las mediciones realizables con tal método.

La demostración de estos elementos se logra mediante el examen de los certificados de calibración o certificación de materiales de referencia asociados a cada uno de los elementos de la cadena. Deben examinarse con detalle los elementos asociados a los eslabones dentro de la cadena de comparaciones. En particular, dentro del laboratorio de calibración, se examinará el eslabón que da trazabilidad a sus patrones de referencia y el eslabón que da trazabilidad a las mediciones que realiza. Conviene revisar estrictamente los eslabones que conectan el patrón de referencia del laboratorio con la referencia determinada cuando haya dudas al respecto.

Se recomienda la revisión del Apéndice C del Arreglo de Reconocimiento Mutuo, ARM del CIPM disponible en <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>, cuando el laboratorio declare la trazabilidad de sus resultados de medición a patrones nacionales de otros países, en cuyo caso debe contar con la autorización expresa de la Dirección General de Normas, de acuerdo a la política de trazabilidad de ema.

Para facilitar la demostración de la trazabilidad, el laboratorio debe documentar la trazabilidad, en donde se muestren las unidades, los patrones, las referencias a las calibraciones, la incertidumbre de medición y la identificación del organismo responsable de cada calibración. Cuando el mensurando es definido por un método de medición, los patrones de referencia se sustituyen con el nombre del método de medición y la expresión matemática del modelo de la medición. En el anexo B se encuentra un ejemplo de la documentación de la trazabilidad de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad hasta el patrón internacional de masa mantenido en el BIPM y al patrón nacional de temperatura termodinámica.

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 [4].

Incertidumbre de medición: Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando [1].

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 . Esta nomenclatura es idéntica a la usada en los incisos 6.2 y 6.3 de [10].

Nivel de confianza: Fracción de la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de medición y su incertidumbre. Adaptada del inciso 6.2.2 de [10].

Factor de cobertura: Factor que multiplica a la incertidumbre estándar combinada para calcular la incertidumbre expandida de una medición. Adaptada del inciso 6.2.2 de [10].

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.

Los ensayos usualmente tienen el propósito de llevar a cabo la verificación de la conformidad con requisitos establecidos, mediante la comparación de éstos con los resultados de sus mediciones. Los resultados de tal verificación pueden ser conforme, no conforme o sin decisión, dándose esta última situación cuando el intervalo de valores determinado por el resultado de la medición y su incertidumbre contiene al menos uno de los valores del requisito especificado. Una explicación más extensa se encuentra en [11], cuyos conceptos son completamente aplicables a mediciones de magnitudes diversas aunque el documento esté enfocado a mediciones de longitud.

7.2 Estimación de la incertidumbre de medición

La fórmula para el cálculo del volumen a la temperatura de referencia (20 °C) es la siguiente:

$$V_{20} = (M) \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep} + C_{res} \quad (1)$$

Siendo:

M Masa aparente del agua contenida o entregada por el recipiente que se calibra; esta masa es la que se obtiene de la diferencia entre la medición de la masa del recipiente lleno (M_2) y la masa del recipiente vacío (M_1).

$\left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right)$	Factor de corrección por el efecto del empuje del aire sobre el agua.
$\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right)$	Factor de corrección por el efecto del empuje del aire ocupado por la masa imaginaria de la balanza.
$[1 - \alpha(t_r - 20)]$	Factor de corrección por temperatura, relacionado con el coeficiente de dilatación cúbica del recipiente y de la diferencia entre la temperatura de trabajo y la de referencia (20 °C).

Donde:

V_{20} : Volumen del recipiente a la temperatura de referencia de 20 °C, en cm³

ρ_a : Densidad del aire, en g/cm³

ρ_A : Densidad del agua a la temperatura de medición, en g/cm³

ρ_B : Densidad de las pesas con las cuales se calibró la balanza (8 g/cm³)

α : Coeficiente de dilatación cúbica del recipiente, en °C⁻¹

t_r : Temperatura del recipiente, en °C

C_{rep} : Corrección por repetibilidad del proceso de calibración, cm³

C_{res} : Corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración, cm³

La densidad del agua es función de la temperatura, y la densidad del aire lo es de la temperatura, presión atmosférica y humedad relativa, los modelos matemáticos asociados con cada una de estas densidades se describen a continuación.

7.2.1 Densidad del agua.

Este modelo esta tomado de la referencia [20] y es válida para temperaturas entre 0 °C y 40 °C, el modelo presentado no considera correcciones por presión y considera el uso de agua corriente en el proceso de purificación del agua.

$$\rho_A = a_5 \left[1 - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{a_3 \cdot (t_A + a_4)} \right] + C_{m\rho_A} \quad (2)$$

donde:

t_A : temperatura del agua, en °C

$a_1 = (-3,983\ 035\ ^\circ\text{C} \pm 0,000\ 67)\ ^\circ\text{C}$

$a_2 = 301,797\ ^\circ\text{C}$

$a_3 = 522\ 528,9\ ^\circ\text{C}^2$

$$a_4 = 69,348\ 81\ ^\circ\text{C}$$

$$a_5 = (999,974\ 950 \pm 0,000\ 84)\ \text{kg/m}^3$$

Para agua de subsuelo usar $a_5 = 999,972\ \text{kg/m}^3$

C_{mpA} : Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del agua. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, no así su incertidumbre.

7.2.2 Densidad del aire.

Este modelo esta tomado de la referencia [6, 11, 18] de las normas nacionales, y es adecuado su uso en calibración de volúmenes por el método gravimétrico.

$$\rho_a = \frac{k_1 \cdot P_a + \varphi \cdot (k_2 \cdot t_a + k_3)}{t_a + 273,15} + C_{mpa} \quad (3)$$

donde:

P_a : Presión atmosférica, en hPa

φ : Humedad relativa, expresada en valor porcentual (e.g. 40 %)

t_a : Temperatura del aire, en $^\circ\text{C}$

k_1 : = 0,348 44 kg K/(m³ Pa)

k_2 : = - 0,002 52 kg K/(m³ $^\circ\text{C}$)

k_3 : = 0,020 582 kg K/m³

C_{mpa} : Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del aire. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, no así su incertidumbre.

7.2.3 Incertidumbre estándar.

La incertidumbre estándar del volumen se obtiene aplicando la ley de propagación de incertidumbres al modelo matemático expresado en la ecuación 1.

$$u(V_{20}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial M} \cdot u(M)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \cdot u(\rho_A)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} \cdot u(\rho_a)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \cdot u(\rho_B)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} \cdot u(\alpha)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} \cdot u(t_r)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{rep}} \cdot u(C_{rep})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{res}} \cdot u(C_{res})\right)^2} \quad (4)$$

donde:

$u(M)$: Incertidumbre asociada a la determinación de la masa aparente de agua contenida o entregada, en g

- $u(\rho_A)$: Incertidumbre de la densidad del agua, en g/cm^3
 $u(\rho_a)$: Incertidumbre de la densidad del aire, en g/cm^3
 $u(\rho_B)$: Incertidumbre de la densidad de las pesas usadas en la calibración de la balanza, en g/cm^3
 $u(\alpha)$: Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbico, en $1/^\circ\text{C}$
 $u(t_r)$: Incertidumbre de la temperatura del recipiente, en $^\circ\text{C}$
 $u(C_{rep})$: Incertidumbre por repetibilidad del proceso de calibración, en cm^3
 $u(C_{res})$: Incertidumbre por resolución en el ajuste del menisco, en cm^3

Derivando parcialmente la ecuación 1, respecto a cada una de las variables se obtienen los coeficientes de sensibilidad siguientes:

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial M} = \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = \frac{V_{20}}{M} \quad (5)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} = -M \cdot \left(\frac{1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = -\frac{V_{20}}{\rho_A - \rho_a} \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} = M \cdot \left[\left(-\frac{1}{\rho_B \cdot (\rho_A - \rho_a)} \right) + \left(\frac{\rho_B - \rho_a}{\rho_B} \right) \cdot \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right] \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] = V_{20} \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} - \frac{1}{\rho_B - \rho_a} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} = M \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_B^2} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] = \frac{V_{20} \cdot \rho_a}{(\rho_B - \rho_a) \cdot \rho_B} \quad (8)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} = -M \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (t_r - 20) = -\frac{V_{20} \cdot (t_r - 20)}{1 - \alpha(t_r - 20)} \quad (9)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} = -M \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (\alpha) = -\frac{V_{20} \cdot \alpha}{1 - \alpha(t_r - 20)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{rep}} = 1 \quad (11)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{res}} = 1 \quad (12)$$

7.2.4. Incertidumbres de las variables de influencia.

7.2.4.1 Incertidumbre de la masa de agua, M . Esta incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo B y considera la incertidumbre del recipiente vacío y lleno, en cada una de éstas debe considerarse contribuciones por:

- resolución, $u(R)$,
- calibración, $u(C)$,
- Excentricidad, $u(E)$

La combinación de estas contribuciones para el recipiente vacío y lleno permitirá calcular la incertidumbre de la masa de agua.

Ejemplo:

$$M = M_2 - M_1$$

$$u(M_1) = \sqrt{u(R)^2 + u(C)^2 + u(E)^2} \quad (13)$$

$$u(M) = \sqrt{(1 \cdot u(M_2))^2 + (-1 \cdot u(M_1))^2}$$

7.2.4.2 Incertidumbre de la densidad del agua, ρ_A . Evaluación tipo B, compuesta de la contribución de la incertidumbre del modelo matemático utilizado para calcular la densidad del agua y de la incertidumbre de la temperatura del agua. La incertidumbre de la temperatura del agua tiene contribuciones por calibración, gradientes y resolución; la contribución debida a los gradientes térmicos se incluye debido a que la temperatura se mide en un punto específico del recipiente contenedor, y que además se considera que la temperatura de éste es la misma que la temperatura del agua contenida en el recipiente a calibrar.

Ejemplo.

La incertidumbre de la densidad del agua $u(\rho_A)$

$$u(\rho_A) = \sqrt{\left[\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} \cdot u(t_A) \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_A}{\partial C_m} \cdot u(C_{m\rho A}) \right]^2} \quad (14)$$

donde:

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura respecto de la densidad del agua se obtiene del modelo presentado en la ec. (2)

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial T_A} = \frac{a_5}{a_3} \left[\frac{(t_A - a_1)^2}{(t_A + a_4)} - \frac{2 \cdot (t_A - a_1) \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)} - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)^2} \right] \quad (15)$$

La incertidumbre estándar de la temperatura del agua se calcula empleando la siguiente expresión,

$$u(t_A) = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{\sqrt{12}}\right)^2 + u(R)^2 + (u(C))^2} \quad (16)$$

donde:

Δt : Gradiente de temperatura

$u(R)$: Resolución del termómetro utilizado en la medición de temperatura del agua.

$u(C)$: Incertidumbre estándar del termómetro, informada en el certificado de calibración

$u(C_{m\rho A})$: representa la incertidumbre estándar asociada al modelo matemático empleado. En la referencia [20] se establece un valor de $8,3 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, con un factor de cobertura $k = 2$.

7.2.4.3 Incertidumbre de la densidad del aire, ρ_a . Evaluación tipo B que tiene por contribuciones la incertidumbre del modelo matemático usado para el cálculo de la misma, la incertidumbre en las mediciones de temperatura del aire, humedad del aire y la presión atmosférica. En la estimación de la incertidumbre de cada una de ellas debe considerarse contribuciones por calibración, gradiente y resolución.

7.2.4.4 Incertidumbre de la densidad de las pesas usadas en la calibración de la balanza, ρ_B . Evaluación tipo B, que de preferencia debe ser consultada con el laboratorio que da el servicio de calibración de la balanza; en todo caso un valor aceptable según la OIML R111 es de 3 % del valor de densidad de la masa usada, con una distribución rectangular. Esta contribución puede omitirse cuando el método de pesado es por lectura directa y la balanza esta calibrada en masa convencional.

7.2.4.5 Incertidumbre de la temperatura del recipiente, t_r . Evaluación tipo B, en la cual deben incluirse contribuciones por calibración, gradiente y resolución. Se considera que la temperatura del recipiente es la misma que la temperatura del agua; sin embargo, en la estimación de la incertidumbre por gradiente deben tomarse en cuenta los siguientes aspectos:

- 1 la temperatura que se le asigna al recipiente bajo calibración es la temperatura del agua y ésta en muchos casos se mide en el recipiente contenedor donde se almacena el agua que es usada para realizar la calibración y
- 2 la temperatura del aire en el laboratorio no es la misma que la del agua. Por lo que a pesar de que el valor de temperatura del agua y del recipiente bajo calibración puede ser la misma, su incertidumbre no lo es.

7.2.4.6 Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica, α . Evaluación tipo B, que generalmente se toma de la información del fabricante del recipiente, una incertidumbre

aceptable en este tipo de coeficientes es considerar una variación del $\pm 10\%$ del valor del coeficiente con una distribución rectangular.

Ejemplo.

Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica

$$u(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 0,2}{\sqrt{12}} = \frac{0,000002}{\sqrt{12}} = 2,9 \times 10^{-6}.$$

En la siguiente tabla se presentan los coeficientes de dilatación cúbica para diferentes materiales:

Material	$\alpha/(1^\circ\text{C})$
Vidrio boro-silicato	1×10^{-5}
Vidrio soda lime	$2,5 \times 10^{-5}$
Plástico (polipropileno)	$2,4 \times 10^{-4}$
Acero inoxidable	$4,77 \times 10^{-5}$
Acero al Carbón	$3,3 \times 10^{-5}$

7.2.4.7 Incertidumbre por resolución en el ajuste del menisco, C_{res} . Evaluación tipo B, esta incertidumbre tiene su origen al ajustar el menisco en la marca de aforo. El valor que toma esta variable aleatoria es cero y su incertidumbre estándar se evaluará atribuyéndole una forma de distribución uniforme. Los límites superior e inferior de la distribución uniforme dependen de las características geométricas del cuello.

Ejemplo.

Tabla 4 Estimación por resolución en el ajuste del menisco.

Error en el ajuste \pm mm	Diámetro del cuello mm	$u(C_{res})$ cm^3
0,05	13	0,003 8
0,1	13	0,007 6
0,2	13	0,01500
0,05	1	0,000 022
0,1	1	0,000 045
0,2	1	0,000 090

7.4.2.8 Incertidumbre por repetibilidad del proceso de calibración C_{rep} . El valor que toma esta variable aleatoria es cero, y la incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo A; su incertidumbre estándar se estima en base a los volúmenes a 20°C calculados en cada una de las pruebas realizadas en el proceso de calibración del recipiente, para ello debe calcularse la

desviación estándar de los volúmenes referidos a 20 °C y tener en cuenta el número de mediciones realizadas de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$u(C_{rep}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

Donde:

- s:** desviación estándar de las mediciones.
- n:** número de mediciones realizadas.

7.2.4.9 Grados de libertad. Los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes de incertidumbre se muestran en la tabla 5.

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterhwaite:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(V_{20})}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(V_{20})}{v}} \quad (18)$$

$$v_{ef} = \frac{u(V_{20})^4}{\frac{u(M)^4}{v_M} + \frac{u(\rho_A)^4}{v_{\rho_A}} + \frac{u(\rho_a)^4}{v_{\rho_a}} + \frac{u(\rho_B)^4}{v_{\rho_B}} + \frac{u(\alpha)^4}{v_\alpha} + \frac{u(t_r)^4}{v_{t_r}} + \frac{u(C_{res})^4}{v_{C_{res}}} + \frac{u(C_{rep})^4}{n-1}} \quad (19)$$

donde:

$u(V_{20})$: es la incertidumbre estándar combinada del mensurando V_{20} , calculada con la ecuación (1)

$u(x_i)$: es la contribución a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada

v_i : son los grados de libertad asociados a cada una de las variables de entrada, mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Grados de libertad asociados con las principales fuentes de incertidumbres que intervienen en la estimación de incertidumbre para recipientes volumétricos

Fuente	Grados de libertad v
Repetibilidad	$n-1$
Resolución de la balanza	100

Calibración de la balanza	50
Densidad del agua	100
Densidad del aire	100
Densidad de las pesas de la balanza	100
Coefficiente de dilatación cúbica	100
Resolución del termómetro	100
Calibración del termómetro	50
Temperatura del recipiente	100

7.2.4.10 Incertidumbre expandida, informe del resultado. La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U(V_{20}) = u(V_{20}) \cdot t_{95,45,vef} \quad (20)$$

donde $t_{95,45,vef}$ es el factor derivado de la distribución t de Student, con un nivel de confianza de 95,45% y los grados efectivos de libertad, obtenidos para V_{20} .

Nota: El uso de la t de Student con el número efectivo de grados de libertad produce resultados significativamente distintos a cuando se usa simplemente el factor $k = 2$, cuando la contribución por repetibilidad es grande en comparación a las demás fuentes de incertidumbre, y el número de lecturas es pequeño.

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN

Deben indicarse los métodos de medición que es necesario validar para asegurar que:

- la trazabilidad de las mediciones se logra y se mantiene; y,
- que el valor de la incertidumbre de la medición es válido.

Cuando se realicen mediciones que se desvían de los requisitos inscritos en una Guía Técnica, deben identificarse y validarse los aspectos que puedan influir sobre la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones. Algunas modalidades de validación están expuestas en la sección 5.4.5 de la referencia [2].

9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN

9.1 Condiciones de medición y calibración.

Las mismas fuentes de error son inherentes en la calibración y en el uso de los recipientes volumétricos. Los recipientes deberán utilizarse de la misma forma en la que se calibraron, esto es para contener o para entregar. Los factores que afectan la exactitud volumétrica de los recipientes son los siguientes:

1. Temperatura
2. Equipo e instrumentos de medición
3. Limpieza del material volumétrico
4. Lectura y ajuste del menisco

9.2 Temperatura

La capacidad de un recipiente volumétrico varía con la temperatura. Por este motivo es importante equilibrar el líquido de prueba y el recipiente a la temperatura de referencia antes de su calibración. Se considera una buena práctica atemperar además del líquido y el recipiente, todo el equipo y material que se usará, dejándose por lo menos 12 horas en el laboratorio donde se realizará la calibración.

El laboratorio deberá observar la estabilidad de temperatura adecuada, de acuerdo al recipiente que se va a calibrar (ver 4.4.6). La variación del volumen del recipiente depende también del coeficiente de dilatación cúbica del material (plástico, vidrio o metal) del que está fabricado.

9.3 Instrumentos de medición

La balanza, los termómetros, el higrómetro y el barómetro, son instrumentos indispensables en la calibración de los recipientes volumétricos por el método gravimétrico.

Todos los instrumentos que se utilizan deben estar calibrados para garantizar su trazabilidad conforme a la política de trazabilidad de ema y contar con un documento que lo demuestre. Además deberán contar con un programa de verificación periódica que permita comprobar que los valores de calibración se mantienen. Los intervalos de verificación van a depender de la frecuencia y uso de los instrumentos, se sugiere que sean cada tres meses por lo menos.

9.4 Limpieza del material volumétrico

Se debe asegurar que las superficies internas de los recipientes volumétricos están suficientemente limpias antes de ser calibrados, ya que cualquier superficie contaminada afecta el humedecimiento, la entrega característica y la definición del menisco.

Para tener la seguridad de que un recipiente de vidrio está adecuadamente limpio, éste deberá observarse durante el llenado: la superficie del vidrio deberá permanecer uniformemente húmeda y el menisco se observa sin deformación o distorsiones en las orillas.

Si las paredes del recipiente no están suficientemente limpias después del procedimiento de limpieza general, se recomienda continuar la limpieza con mezcla de peroxidisulfato de amonio.

Esta mezcla requiere una manipulación muy cuidadosa, por lo que se debe trabajar en campana de extracción usando careta protectora y guantes durante su uso y preparación. El material limpio se guarda invertido sobre papel secante.

Los recipientes metálicos se lavan con agua y un desengrasante, asegurándose que en la superficie no quede suciedad o residuos.

Para las micro-pipetas se utilizan puntas desechables que no requieren limpieza. Las puntas de pipeta deben usarse una sola vez, de lo contrario no se garantiza que conserven sus propiedades metroológicas.

9.5 Lectura y ajuste del menisco

La mayor fuente de error experimental asociada con la determinación del volumen es el ajuste del menisco, el cual depende del cuidado del observador y de la sección transversal del cuello donde se localiza el menisco.

Al hacer el ajuste del menisco, el utensilio o recipiente deberá colocarse frente una fuente de luz. Si se coloca un material oscuro por detrás del recipiente y aproximadamente 1 mm abajo del menisco, se observa el punto más bajo del menisco como un perfil oscuro y claramente visible contra la luz de fondo.

En algunos recipientes las líneas son muy cortas, de solo una cuarta parte de la circunferencia del cuello, bajo estas circunstancias, es necesario que el operador dirija su vista de acuerdo a su mejor estimación del plano horizontal de la línea graduada.

Para disminuir el error en la transferencia del volumen, es importante que se use el mismo criterio de lectura de menisco durante la calibración y durante el uso del recipiente.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Normas nacionales

- [1] NMX-Z-055:1996 IMNC “Metrología – Vocabulario de términos fundamentales y generales”; equivalente al documento International “Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology”, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993.
- [2] NMX-EC-17025-IMNC-2006 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.”
- [3] NOM- 008-SCFI “Sistema General de Unidades de Medida.”
- [4] NMX-CC-10012-IMNC-2003 “Sistema de gestión de las mediciones – Requisitos para procesos de medición y equipos de medición.”
- [5] 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.
- [6] NMX-CH-20461-2005 “Directrices para la determinación de la incertidumbre para mediciones de volumen usando el método gravimétrico.”

Normas internacionales

- [7] ISO/FDIS 8655-6, 2001 “Piston-operated volumetric apparatus- Part 6: Gravimetric test methods” ISO TC 48/SC 1
- [8] ISO 3696 “Water for analytical laboratory use – Specification and test methods” (1987)
- [9] ISO/FDIS 8655-2, 2001 “Piston-operated volumetric apparatus- Part 2: Piston pipettes” ISO TC 48/SC 1
- [10] ISO 4787 1984 “Laboratory glassware -- Volumetric glassware -- Methods for use and testing of capacity”
- [11] ISO/TR 20461:2000 “Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method.”

Documentos de consulta.

- [12] P. Bedson y M. Sargent, “The development and application of guidance on equipment qualification of analytical instruments.” UK Laboratory of the Government Chemist, 1996.
- [13] “Trazabilidad de las mediciones”, Política, MP-CA006, ema.
- [14] “Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes” Paris, 14 October 1999, BIPM. También en <http://www.bipm.fr/en/convention/mra>
- [15] “Incertidumbre de mediciones”, Política, MP-CA005, ema.
- [16] “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.” Supplement 1. Numerical Methods for the Propagation of Distributions. Preparado por miembros de JCGM/WG1/SC1, Diciembre 2002.
- [17] “Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados.” CNM-MRD-PT-030
- [18] L. O. Santiago y M. E. Guardado, “Estimación de la incertidumbre en la determinación de la densidad del aire.” www.cenam.mx, 2002.

- [19] S. Trujillo y R. Arias, “Incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico,” www.cenam.mx, 2002.
- [20] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell “Recommended tables for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental report”.
- [21] W. Schmid y R. Lazos, “Guía para estimar la incertidumbre de la medición,” www.cenam.mx, 2000.

ANEXOS

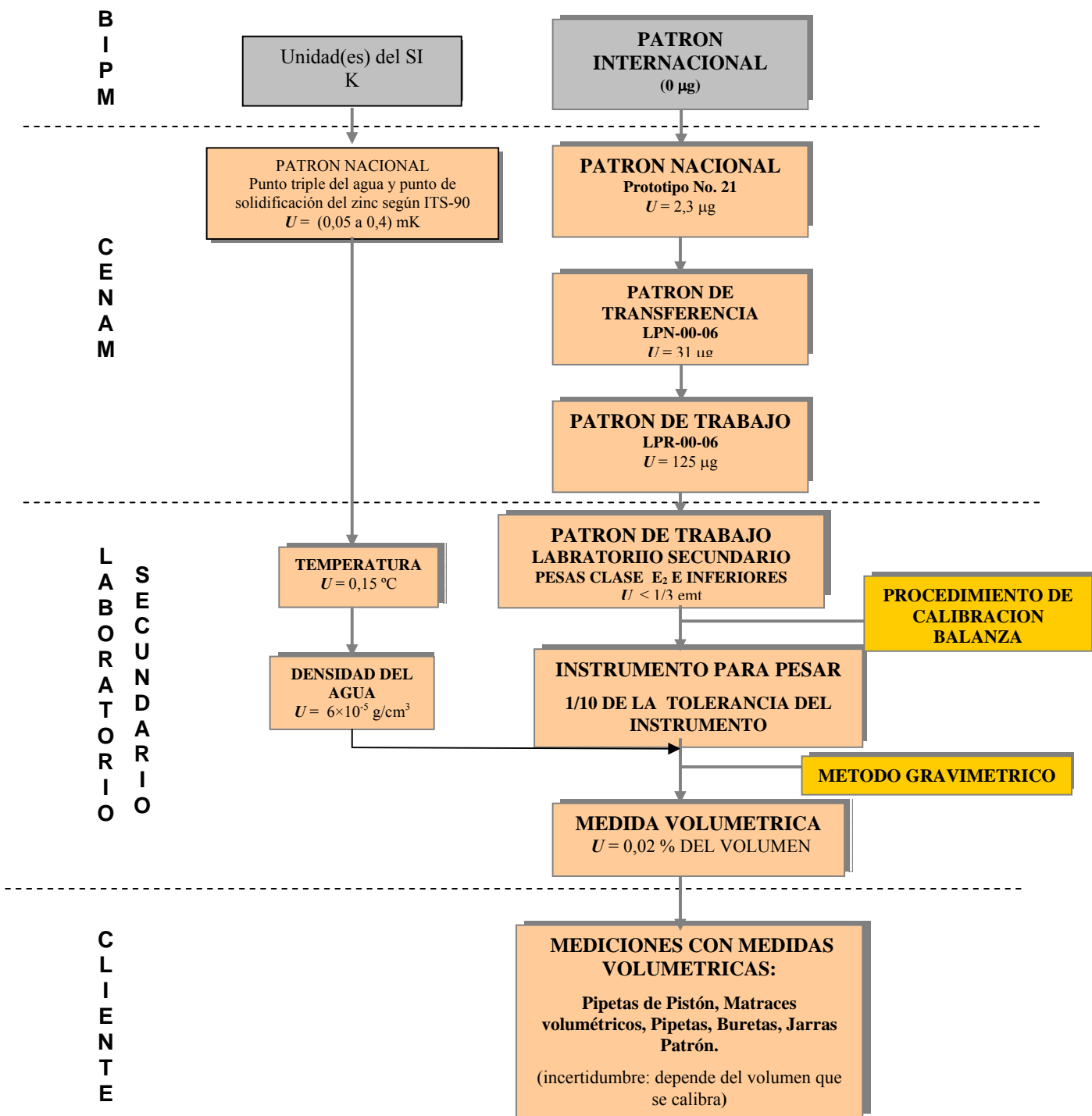
- A. Ejemplo de presupuesto de incertidumbre en la determinación del volumen de un recipiente de 100 mL.
- B. Documentación de la trazabilidad de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad hasta el patrón internacional de masas mantenido en el BIPM.

Anexo A. Tabla 3. Ejemplo del presupuesto de incertidumbre en la determinación del volumen de un recipiente de 100 mL

EVALUACION DE INCERTIDUMBRE													
No.	Magnitud de entrada X_i Fuente de incertidumbre	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de distribución	Incertidumbre estandar $u(x_i)$	Coef. de sensibilidad c_i	contribución $u_i(y)$ ml	contribución $u_i(y)^2$	Grados de libertad v	v_i^4		
0	Volumen calibrado a 20 °C	99,6508		mL									
1	Masa de agua	99,3880		g									
1,1	Lectura recipiente lleno	160,7728											
	Resolución		Balanza	g	0,00001	Rectangular	2,89E-06	cm³/g	1,00	2,9E-06	8,377E-12	100	7,0E-25
1,2	Lectura recipiente vacío	61,3848725											
	Resolución		Balanza	g	0,00001	Rectangular	2,89E-06	cm³/g	-1,00	-2,9E-06	8,377E-12	100	7,0E-25
1,3	Corrección lectura recipiente	0,00012											
	Calibración Exactitud y repetibilidad		Certificado	g	0,00016	normal, k=2	8,00E-05	cm³/g	1,00	8,0E-05	6,434E-09	50	8,3E-19
	Calibración Excentricidad		Certificado	g	0,00005	Rectangular	1,44E-05	cm³/g	1,00	1,4E-05	2,094E-10	50	8,8E-22
1,4	Corrección lectura recipiente	0,00008											
	Calibración: exactitud y repetibilidad		Certificado	g	0,00013	normal, k=2	6,50E-05	cm³/g	-1,00	-6,5E-05	4,247E-09	50	3,6E-19
	Calibración: excentricidad		Certificado	g	0,00005	Rectangular	1,44E-05	cm³/g	-1,00	-1,4E-05	2,094E-10	50	8,8E-22
2	Densidad del aire	0,000964		g/cm³									
2,1	Ecuación		OIML R111-1	g/cm³	2,00E-07	normal, k=2	1,00E-07	g/(g/cm³)²	87,5	8,7E-06	7,651E-11	100	5,9E-23
2,2	Temperatura	20,0		°C									
	Calibración		Certificado	°C	0,2	normal, k=2	1,00E-01	cm³/°C	-3,1E-04	-3,1E-05	9,827E-10	50	1,9E-20
	Gradiente		Mediciones	°C	0,5	Rectangular	1,44E-01	cm³/°C	-3,1E-04	-4,5E-05	2,047E-09	100	4,2E-20
	Resolución		Instrumento	°C	0,1	Rectangular	2,89E-02	cm³/°C	-3,1E-04	-9,0E-06	8,189E-11	100	6,7E-23
2,3	Humedad	34		%									
	Calibración		Certificado	%	0,7	normal, k=2	3,50E-01	cm³/%	-8,9E-06	-3,1E-06	9,657E-12	50	1,9E-24
	Gradiente		Mediciones	%	5	Rectangular	1,44E+00	cm³/%	-8,9E-06	-1,3E-05	1,642E-10	100	2,7E-22
	Resolución		Instrumento	%	0,1	Rectangular	2,89E-02	cm³/%	-8,9E-06	-2,6E-07	6,570E-14	100	4,3E-29
2,4	Presión	814,1		hPa									
	Calibración		Certificado	hPa	0,035	normal, k=2	1,75E-02	cm³/hPa	1,0E-04	1,8E-06	3,311E-12	50	2,2E-25
	Gradiente		Mediciones	hPa	1	Rectangular	2,89E-01	cm³/hPa	1,0E-04	3,0E-05	9,009E-10	100	8,1E-21
	Resolución		Instrumento	hPa	0,01	Rectangular	2,89E-03	cm³/hPa	1,0E-04	3,0E-07	9,009E-14	100	8,1E-29
3	Densidad del agua	0,998204		g/cm³									
3,1	Ecuación		Referencia [20]	g/cm³	0,00000083	normal, k=2	4,15E-07		-1,0E+02	-4,1E-05	1,720E-09	100	3,0E-20
	Temperatura	20,000		°C									
	Calibración		Certificado	°C	0,019	normal, k=2	9,50E-03	cm³/°C	2,1E-02	2,0E-04	3,843E-08	50	3,0E-17
	Gradiente		Mediciones	°C	0,05	Rectangular	1,44E-02	cm³/°C	2,1E-02	3,0E-04	8,871E-08	100	7,9E-17
	Resolución		Instrumento	°C	0,01	Rectangular	2,89E-03	cm³/°C	2,1E-02	6,0E-05	3,548E-09	100	1,3E-19

EVALUACION DE INCERTIDUMBRE													
No.	Magnitud de entrada X_i Fuente de incertidumbre	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de distribución	Incertidumbre estandar $u(x_i)$	Coef. de sensibilidad c_i	contribución ml	contribución $u_i(y)^2$	Grados de libertad ν	ν_i^4		
4	Den. Masas	8	OIML R111-1, tabla B.7	g/cm ³	1,7	Normal, k=2, %	6,80E-02	cm ³ /(g/cm ³)	1,5E-03	1,0E-04	1,046E-08	100	1,1E-18
5	Temperatura dispositivo	20,300		°C									
	Calibración		Certificado	°C	0,019	Normal, k=2	9,50E-03	cm ³ °C	-9,87E-04	-9,4E-06	8,784E-11	50	1,5E-22
	Gradiente entre Tagua y T aire		Mediciones	°C	0,5	Rectangular	1,44E-01	cm ³ °C	-9,87E-04	-1,4E-04	2,028E-08	100	4,1E-18
	Resolución		Instrumento	°C	0,01	Rectangular	2,89E-03	cm ³ °C	-9,87E-04	-2,8E-06	8,111E-12	100	6,6E-25
6	Coef. de dilatación cúbica	0,0000099	Información Fabricante	1/°C	1,98E-06	Rectangular	5,72E-07	cm ³ /°C	-2,99E+01	-1,7E-05	2,920E-10	100	8,5E-22
7	Ajuste de menisco		Tabla C.2 de NOM-BB-86	cm ³	0,015	Rectangular	4,33E-03	cm ³	1,00E+00	0,0043	1,875E-05	100	3,5E-12
9	Incertidumbre estándar tipo A, ml		Mediciones	cm ³	0,009	tipo A	2,85E-03	cm ³	1,00E+00	0,0028		9	7,3E-12
	Incertidumbre estándar combinada			cm ³		tipo B		cm ³		0,005			
	Grados efectivos de libertad									67			
	t student al 95,45 %									2,0			
	Incertidumbre expandida			cm ³		tipo B		cm ³		0,011			
	Incertidumbre expandida			%		tipo B		%		0,011			

Anexo B. Documentación de la trazabilidad de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad hasta el patrón internacional de masas mantenido en el BIPM.



IDENTIFICACIÓN DE CAMBIOS

INCISO	PÁGINA	CAMBIO(S)
Todos	Todas	Se hicieron correcciones de carácter tipográfico, de gramática, cambios en definiciones de incertidumbres típicas de medición de volumen.
7.2.1	20	Se incluyó la ecuación para el cálculo de la densidad del agua según Tanaka.
Todos	Todas	Se revisó el ejemplo de documentación de trazabilidad y los modelos matemáticos.
Observaciones:		