

Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Medición de Conductividad Electrolítica

México, noviembre de 2012

Derechos reservados ©

PRESENTACIÓN

Durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y de ensayo, la demostración de la trazabilidad metrológica y la estimación de la incertidumbre de medida, 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 metrológica y la incertidumbre de medida, la entidad mexicana de acreditación, a. c., solicitó al Centro Nacional de Metrología que encabezara un programa de elaboración de Guías Técnicas de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida.

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 metrológica y en la incertidumbre de medida. 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 Metrológica e Incertidumbre de Medida 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-EC-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.

Noviembre de 2012

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

Ricardo Aguiar Meugniot	Movilab, S.A. de C.V.
Silvia Becerril Santa Cruz	Auber y Asociados, S.A. de C.V.
David Bonilla López	SENASICA - SAGARPA
David Correa Jara	entidad mexicana de acreditación, a.c.
Eva E. Espinosa Salas	PEMEX - Refinación
Rosalba Hernández Rivera	CIDESI
Cristina López Aguilera	
Eduardo Martínez Cossío	PEMEX - Refinación
Dimas Mejía Sánchez	SENASICA - SAGARPA
Marcela Monroy Mendoza	CENAM
Alejandro Pérez Castorena	CENAM
Adrián Reyes Del Valle	CENAM
Carlos Rangel Herrera	entidad mexicana de acreditación, a.c.
María Esther Sánchez Medina	PEMEX - Refinación
Alfredo Marcos Tapia Hernández	

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	2
GRUPO DE TRABAJO	4
1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA	6
2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA	7
3. MENSURANDO.....	8
4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN	10
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS	12
6. TRAZABILIDAD METROLÓGICA.....	15
7. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA.....	19
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	20
9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN	22
10. REFERENCIAS	23
ANEXO 1 DOCUMENTACIÓN DE TRAZABILIDAD METROLÓGICA DE MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA.....	24
ANEXO 2 GLOSARIO DE TÉRMINOS	25
ANEXO 3 EJEMPLO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE UNA BALANZA ANALÍTICA	36
ANEXO 4 EJEMPLO DE CEIMA PARA UN MEDIDOR DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA	40
ANEXO 5 EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MEDIDA POR CALIBRACIÓN DE CONSTANTE DE CELDA.....	41

1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

Las medidas o resultados de medición, son caracterizados por su trazabilidad metrológica y por un valor estimado de su incertidumbre de medida. La confiabilidad del resultado de una medición es el factor de mayor importancia para la toma de decisiones de los usuarios de este resultado.

En el marco de la evaluación de la conformidad, se entiende que el resultado de un ensayo es una declaración de conformidad o no conformidad con el requisito establecido por una norma. Este resultado puede estar soportado por:

- a) el examen directo de un atributo;
- b) la conclusión sobre un atributo a partir de resultados de medición; o,
- c) la realización directa de mediciones.

El ejercicio de la calibración de instrumentos, patrones de medición y materiales de referencia constituyen un elemento fundamental en la tarea de extender la trazabilidad metrológica de las mediciones, que inicia en los patrones nacionales de medida para llegar a múltiples usuarios. En las actividades de la evaluación de la conformidad, los Institutos Nacionales de Metrología, los Laboratorios Primarios y los Laboratorios acreditados de calibración tienen la responsabilidad de extender la trazabilidad metrológica de las mediciones a otros usuarios. Por su parte, los laboratorios acreditados de ensayos, apoyándose en la confiabilidad de las mediciones, son responsables de la evaluación de la conformidad de productos y servicios respecto de normas y documentos de referencia, asegurando de esta manera, la disseminación de la trazabilidad metrológica de las mediciones.

Con el objetivo de que la evaluación de la conformidad sea realizada por estos laboratorios con un mismo nivel de rigor técnico, se ha considerado elaborar la documentación que permita homologar este nivel. Estos documentos se han llamado “Guías Técnicas sobre Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas”.

El propósito de esta Guía Técnica es establecer los criterios y requisitos de trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida en la aplicación de la técnica de medición de Conductividad Electrolítica para lograr medidas con incertidumbre de medida y trazabilidad metrológica confiables.

La “Guía Técnica sobre Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que emplean la técnica de Conductividad Electrolítica” no reemplaza ni total, ni parcialmente, a los documentos de referencia en que se fundamentan las políticas de trazabilidad e incertidumbre de la ema. La aportación de criterios técnicos de esta Guía específica sirve de apoyo en la aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 [2]. La consistencia de esta Guía con esta norma y con los demás documentos de referencia apoya a conseguir el propósito de asegurar la confiabilidad de la evaluación de la conformidad por parte de los laboratorios de ensayo, en lo concerniente a trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida.

Los criterios descritos en esta Guía Técnica serán aplicados por:

- a) Los evaluadores de laboratorios de ensayos que participan en el proceso de evaluación y acreditación de la entidad mexicana de acreditación, a.c.
- b) Los laboratorios de ensayo acreditados en procesos de continuación a la acreditación inicial (Renovación de la Acreditación).
- c) Los laboratorios de ensayos en preparación para ser acreditados.
- d) Los interesados en iniciar un laboratorio de ensayos.

2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA

Esta Guía Técnica contiene los aspectos relacionados con la trazabilidad metrológica y la incertidumbre de medida obtenidas al emplear un sistema de medición de conductividad electrolítica.

2.1. Principio de medición de Conductividad Electrolítica.

La conductividad de un material es una característica intrínseca relacionada con su facilidad para conducir la corriente eléctrica. Para un material conductor de forma cilíndrica de longitud L , sección transversal A y resistencia eléctrica R , su conductividad κ está dada por:

$$\kappa = \frac{L}{R \cdot A}$$

En el área química se expresa la conductividad de una disolución acuosa en $[S \cdot m^{-1}]$. Las características geométricas de la celda se agrupan en un solo término, denominado constante de celda:

$$K_{celda} = \frac{L}{A}$$

La conductividad resulta entonces:

$$\kappa = \frac{K_{celda}}{R}$$

La constante de celda debe ser ajustada empleando un Material de Referencia Certificado.

3. MENSURANDO

El mensurando es la conductividad electrolítica de una disolución líquida expresada en $[S \cdot m^{-1}]$ o bien $[\mu S \cdot cm^{-1}]$.

Ejemplo,

La conductividad electrolítica a 25 °C de una muestra de agua residual es 0.08 S/m

El Grupo Evaluador debe solicitar a los laboratorios la identificación clara y precisa del (los) mensurando(s) sujetos al alcance de la acreditación incluidos en los Métodos de Medición que utilizan las Técnicas de Medición objeto de esta guía, empleando el formato de la tabla del Anexo 1.

En la elaboración de los informes de resultados, en caso de que los métodos de ensayo o los clientes requieran la expresión del mensurando en unidades diferentes a las del SI, se debe reportar el resultado en las Unidades SI [3] y a su vez en las unidades equivalentes como parte del Informe de Resultados.

Para mayor información ver capítulo I, artículos 5 y 6 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y NOM-008-SCFI-2002 [3].

Ver Glosario de Términos (Anexo 2) para las definiciones correspondientes.

3.1. Intervalo de trabajo de los métodos de medición

Los evaluadores deben verificar los intervalos de trabajo de los métodos de medición que emplean las técnicas de Conductividad Electrolítica, mediante la documentación que proporcione evidencia de la determinación del intervalo de trabajo de los métodos de medición por parte del laboratorio, éste debe estar basado en la validación del método (parcial o total) y debe ser coherente con la aplicación del resultado del ensayo (ver Glosario de Términos para definición y criterios para el término de validación).

El intervalo de trabajo de los métodos de medición debe tomar en cuenta los límites máximos permisibles o las especificaciones de la Norma a la que se evalúe su conformidad, las especificaciones de procesos que se estén evaluando o los requerimientos de los clientes del laboratorio, los cuales idealmente deben estar en la sección media del intervalo de trabajo.

En la técnica de Conductividad Electrolítica normalmente los intervalos de trabajo están definidos por las constantes de celda y por las especificaciones del fabricante.

Ejemplo,

Intervalo de conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	Constante de Celda
0.05 a 20	0.01
1 a 200	0.1
10 a 2000	1
100 a 20000	10
1 000 a 200 000	50

3.2. Incertidumbre de medida

El evaluador debe solicitar al laboratorio evidencia de la estimación de incertidumbre de medida de conductividad con respecto a la carta de trazabilidad metrológica y el intervalo de trabajo, solicitando documentación en base a lo que se estipula en la sección 7 de esta Guía Técnica.

Para el caso de las acreditaciones iniciales, ampliaciones, actualizaciones de métodos de ensayo o renovaciones hacia la NMX-EC-17025-2006 [3], el laboratorio deberá iniciar su proceso de estimación de incertidumbre de medida en la confirmación del método y tener un plan de implantación de acuerdo al capítulo 4 inciso 4.2.3 de las Políticas Referentes a la Trazabilidad e Incertidumbre de mediciones de la ema, para cuantificar todos aquellos componentes de incertidumbre de medida que contribuyan significativamente a la incertidumbre de medida final. Esto último debe ser realizado según el punto 7 de esta guía.

En el Anexo 5 se encuentra un ejemplo de estimación de incertidumbre de medida de conductividad llevada a cabo de acuerdo a la norma NMX-AA-093-SCFI-2000 [9].

4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN

Ver definiciones de estos conceptos en el Glosario de Términos (Anexo A.2).

4.1. Sistema de medida

El evaluador debe solicitar una descripción suficiente de los elementos del sistema de medición de Conductividad Electrolítica que influyan sobre la trazabilidad metrológica y el valor de la incertidumbre de medida.

Ejemplo,

- Medidor de conductividad
- Celda de medición.
- Balanza analítica calibrada
- Materiales de referencia certificados
- Termómetro calibrado

El material volumétrico que se utilice para la preparación de los materiales de referencia de trabajo debe ser confirmado metrológicamente (Ver capítulo 5 de esta Guía Técnica), salvo que dichas disoluciones sean preparadas gravimétricamente.

Ver ejemplo en la tabla de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas (Anexo 1) para un método de ensayo (prueba) que se requiere acreditar.

4.2. Método de Medición

Ver definiciones de estos conceptos en el capítulo de Glosario de Términos (Anexo 2).

Ejemplo,

Medición de la constante de celda

El método de medición consiste en efectuar la calibración, mediante el ajuste apropiado de la constante de celda, del medidor de conductividad para que la lectura proporcionada por dicho equipo sea la misma que el valor de conductividad asignado al MRC utilizado a la temperatura de medición.

Una vez que la constante de celda ha sido ajustada, el valor de conductividad de una disolución de cloruro de potasio (KCl), normalizada a 25 °C, es:

$$\kappa_{25} = \kappa_T [1 + 0.019(25 - T)]$$

Donde:

- κ_{25} es la conductividad normalizada a la temperatura 25 °C
- T es la temperatura observada
- κ_T es la conductividad medida de la disolución a la temperatura T
- 0.019 es la constante para corrección de temperatura en °C, para el KCl

La constante de corrección por temperatura es diferente para distintos compuestos, por lo que, si no es bien conocida, no es posible corregir los valores de conductividad a diferentes temperaturas.

4.3. Procedimiento de medición

El evaluador debe verificar que los procedimientos de medición (procedimientos internos, instructivos, protocolos, etc.) estén conformes con las especificaciones de desempeño de los métodos de medición del alcance de la acreditación.

El evaluador debe solicitar al laboratorio documentación que proporcione evidencia de aquellos aspectos que tengan efecto significativo en la trazabilidad metrológica o en la incertidumbre de medida.

Nota: Para los métodos propios ver capítulo de validación.

Los aspectos más comunes del procedimiento de medición que tienen efecto en la trazabilidad metrológica y en la incertidumbre de medida en la técnica de medición de Conductividad Electrolítica son:

Etapas de submuestreo (toma de la muestra para análisis en el laboratorio):

1. Material volumétrico, si aplica

Etapas de Preparación de la muestra:

2. Material volumétrico, si aplica
3. Balanza Analítica, si aplica

Etapas de medición:

4. MRC (calibrante)
5. Controles de Calidad en caso aplicable (muestras de control de calidad y réplicas).

6. Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA), donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).
7. Temperatura de medición

Las magnitudes de influencia y las fuentes de incertidumbre de medida se detallan en el capítulo 7 de esta Guía Técnica y en la Tabla de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas (Anexo 1).

4.4. Competencia técnica del analista

El grupo evaluador debe solicitar los registros sobre la aptitud técnica (anteriormente llamada prueba inicial de desempeño del analista) que incluyan al menos datos sobre su repetibilidad, error y adicionalmente si es posible, los resultados de su participación en pruebas intralaboratorio o interlaboratorio.

El grupo evaluador debe solicitar los registros que demuestren la competencia técnica de todos y cada uno de los analistas que realizan la medición, los criterios de aceptación y rechazo y las evidencias de los resultados obtenidos de los analistas, basados en las especificaciones del método. En caso de que el método no cuente con dichas especificaciones los criterios de aceptación y rechazo deberán estar sustentados en una fuente bibliográfica reconocida.

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

En la práctica, la selección de un instrumento de medición se inicia delimitando su uso previsto y definiendo sus características metrológicas requeridas para obtener mediciones confiables. Se selecciona entonces un instrumento de medición, mediante la comparación de estos requisitos metrológicos con las declaraciones del fabricante.

Es importante que los instrumentos de medición se mantengan bajo control, con la finalidad de evaluar su desempeño y cumplir con los requisitos de la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [3], que requiere a los laboratorios de ensayo la evidencia de que los instrumentos cumplen con el propósito de uso establecido, con un estado de mantenimiento adecuado y la calibración a patrones nacionales o internacionales, esto con la finalidad de demostrar la validez de sus resultados de medición.

La presentación de evidencia se realiza mediante los resultados de los procesos de la Confirmación Metrológica (CM) [6] y la Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos (CEIMA) [7].

El proceso de CM se aplica a los instrumentos que se emplean en mediciones físicas y que se calibran externamente por medio de laboratorios de calibración acreditados, este proceso demuestra que el equipo es adecuado para el uso propuesto.

5.1. Confirmación metrológica (CM)

Las Características Metrológicas del Equipo de Medición (CMEM) son factores que contribuyen a la incertidumbre de medida. Las CMEM permiten realizar la comparación directa con los Requisitos Metrológicos del Cliente (RMC) para establecer la Confirmación Metrológica (CM).

Los RMC en este sentido se refieren normalmente a los requerimientos del método de ensayo acreditado para satisfacer las necesidades del cliente del laboratorio, en cuanto al desempeño y especificaciones de los equipos a utilizarse.

Ejemplo,

Algunos RMC: Intervalo de trabajo, sesgo, incertidumbre de medida, estabilidad, deriva, resolución, entre otros. Ver en el Anexo 3 un ejemplo específico.

El grupo evaluador debe solicitar la documentación que contenga las características metrológicas del equipo de medición (CMEM) consideradas en el proceso de CM.

Ejemplo,

Documentos que contengan CMEM: Certificado de calibración, Informe de calibración.

El grupo evaluador debe solicitar los registros de la verificación metrológica.

El grupo evaluador debe solicitar las evidencias y documentos usados para determinar los intervalos de CM y verificar que los mismos intervalos de la CM estén basados en los datos obtenidos en el historial de las confirmaciones metrológicas.

Los intervalos de CM deben ser revisados y ajustados a las necesidades de aseguramiento continuo con los RMC. Los intervalos de calibración y de CM pueden ser iguales.

El evaluador debe solicitar evidencia de que la confirmación metrológica (CM) sea realizada cada vez que el instrumento sea reparado, ajustado o modificado.

En el Anexo 3 se encuentra un ejemplo de confirmación metrológica, incluye el diagrama del proceso de la confirmación metrológica y tablas que muestran los RMC básicos de algunos instrumentos de medición, para realizar el proceso de Confirmación Metrológica.

En el caso de los siguientes componentes de los sistemas de medición empleados en la (s) técnica (s) de esta Guía, el laboratorio:

- Debe seguir los lineamientos de la CM, para los termómetros, así como para las balanzas analíticas que se utilicen para pesar muestras y materiales de referencia.
- Debe seguir los lineamientos de la CM, para el material volumétrico que se utilice para la preparación de los materiales de referencia (disoluciones de trabajo), salvo que dichas disoluciones sean preparadas gravimétricamente.
- Cuando no aplica la calibración del material volumétrico (indicado en el glosario), se deberán solicitar registros de los controles que permitan la verificación sistemática del mismo con referencia a las especificaciones del fabricante.

Adicionalmente a la CM, el grupo evaluador debe solicitar al laboratorio los procedimientos empleados y registros (cartas de control, registros, entre otros) de los controles implementados en los equipos de medición, con objeto de asegurar la vigencia de la confirmación metrológica y que los equipos están dentro de los requerimientos de ésta.

5.2. Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA)

Ver definición de CEIMA en el Glosario de Términos (Anexo 2).

El grupo evaluador debe solicitar al laboratorio procedimientos ó protocolos de Calificación de Equipo de Instrumentación Analítica (CEIMA), en el cual se incluyan todas las etapas, así como evidencia de su cumplimiento.

En el Anexo 4 se encuentra un ejemplo de la relación básica de las etapas de calificación de un sistema de medición de conectividad electrolítica.

El evaluador debe solicitar que los registros del CEIMA se encuentren documentados de acuerdo a las características metrológicas del equipo.

Adicionalmente el evaluador debe solicitar evidencia de recalificación del equipo, en la etapa aplicable, en los siguientes casos:

- Mantenimiento mayor con cambio de partes que afectan la medición.
- Equipos que han estado fuera de operación durante periodos prolongados que puedan poner en duda la estabilidad del desempeño del equipo o su calibración.
- Para los medidores de conductividad y sus accesorios, se deben seguir los lineamientos del CEIMA.

5.3. Casos particulares

El material volumétrico que se utilice en las diluciones de muestras, debe ser clase A verificado considerando su estado físico y con base a criterios estadísticamente significativos (se deben tener criterios estadísticos para el muestreo de los materiales volumétricos a verificar basados en el número de piezas y el tiempo entre verificaciones).

La verificación contra las especificaciones debe ser realizada por el Laboratorio con un procedimiento técnicamente válido y registros correspondientes, ésta debe ser realizada antes de ser puesto en servicio y en periodos establecidos durante su vida útil.

Los hornos de microondas, autoclaves, baños termostáticos, cámaras ambientales y sistemas especiales de digestión, deben ser verificados de acuerdo a su especificación.

6. TRAZABILIDAD METROLÓGICA

Los aspectos relacionados con la trazabilidad metrológica, son acordes con lo dispuesto en la política vigente de la ema [11].

6.1. Trazabilidad metrológica, calibración, patrones y Materiales de Referencia Certificados (MRC)

Consultar el Glosario de Términos (Anexo 2), para las definiciones correspondientes.

La trazabilidad metrológica del resultado de una medición está relacionada con la disseminación de la unidad correspondiente a la magnitud que se mide. 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 metrológica 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 (SGUM) [3], el cual contiene a las unidades del SI.

Los elementos de la trazabilidad metrológica en este tipo de mediciones son:

- a. El resultado de la medición cuyo valor es trazable. (La trazabilidad metrológica es hacia el SI, mediante los valores de los MRC con su incertidumbre de medida).
- b. Las referencias determinadas a patrones nacionales o internacionales. (Los valores de los patrones de trabajo deben ser trazables a valores de los MRC nacionales o internacionales)
- c. Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Contar con una carta de trazabilidad metrológica o esquema en que se evidencie la utilización de MRC trazables al SI)
- d. El valor de la incertidumbre de medida en cada comparación. (La carta de trazabilidad metrológica debe contar con los valores y las incertidumbres de medida estimadas en cada comparación)
- e. La referencia al procedimiento de calibración o método de medición química en cada eslabón preferentemente.
- f. La referencia al organismo responsable de la calibración, de la certificación del material de referencia, de la realización del método de referencia, o del Sistema de medición de referencia, en cada eslabón.

Existen algunos mensurandos definidos por mediciones dependientes del método de medición, en tales casos la trazabilidad metrológica del valor del resultado está establecida a los valores obtenidos mediante el método, por medio de la utilización de MRC en la etapa de cuantificación y trazabilidad metrológica al SI de cada una de las magnitudes que intervienen en el cálculo del valor del mensurando.

Adicionalmente, se deberá asegurar que el método este bajo control mediante el uso de materiales de control de calidad, ya sean MRC o MR y la participación continua en ensayos interlaboratorio, si existen.

El grupo evaluador debe solicitar que los Materiales de Referencia Certificados utilizados para mediciones de Conductividad Electrolítica proporcionen trazabilidad metrológica a patrones nacionales elaborados por el CENAM, siempre y cuando estén disponibles, o en

su defecto a patrones extranjeros con la autorización respectiva de la Dirección General de Normas (DGN), según lo especificado en los Art. 26 de la LFMN, 20 y 24 del Reglamento de la LFMN y la Política de Trazabilidad [11] de la ema.

Los grupos evaluadores deben solicitar lo establecido en la Tabla de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas (Anexo 1) donde se indican los instrumentos y equipos de medición que requieran calibración externa, CM o CEIMA, y las características de los materiales de referencia, así como las rutas de trazabilidad metrológica para las mediciones por conductividad electrolítica.

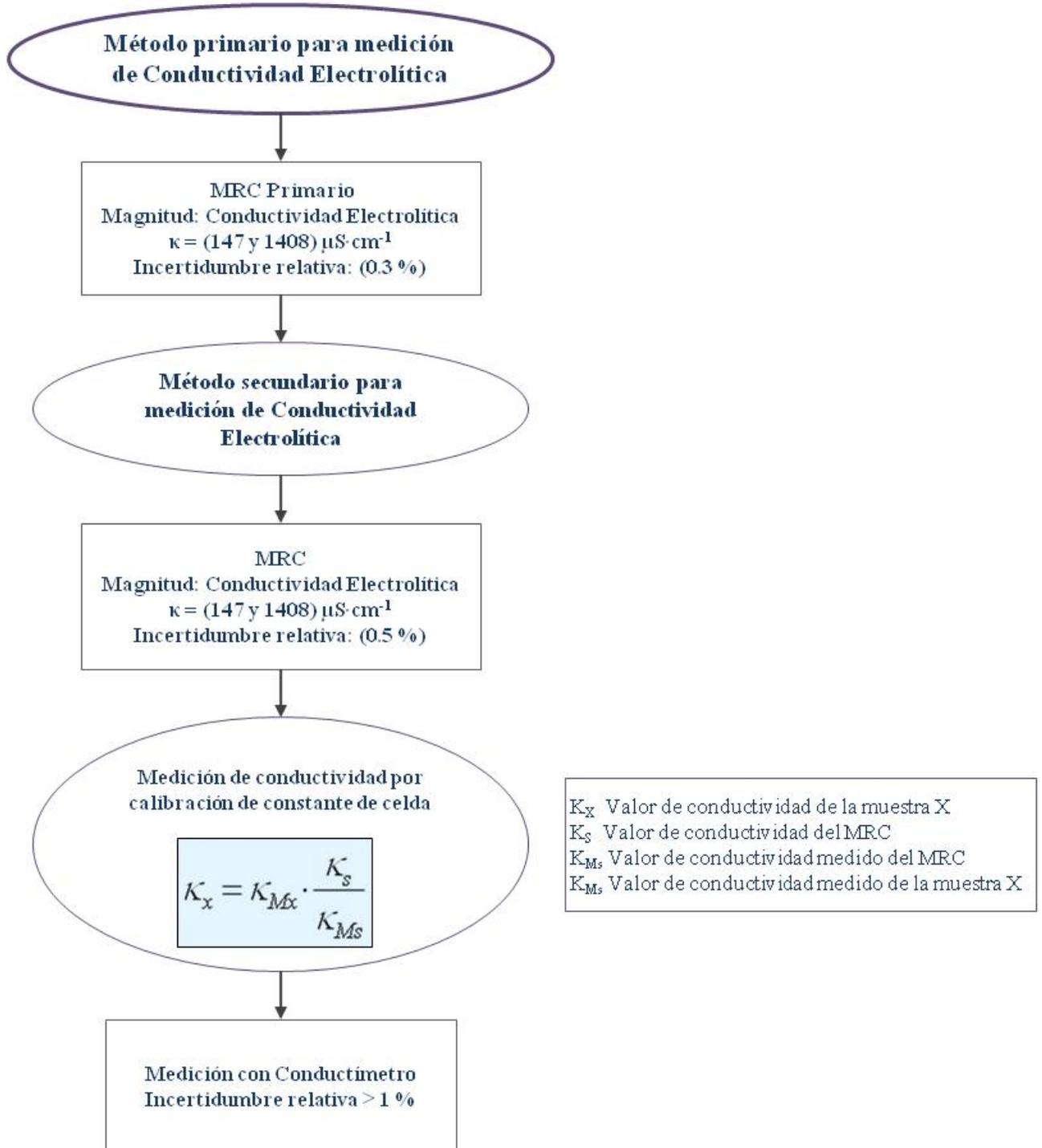
El grupo evaluador debe revisar los mecanismos que el laboratorio tiene para mantener la trazabilidad metrológica, como el uso de patrones, con los propósitos de:

- Asegurar el mantenimiento de la trazabilidad metrológica de las mediciones mediante la comprobación del estado de la caducidad de los MRC, la CM o la CEIMA de los instrumentos, entre las calibraciones programadas.
- Evidenciar mediante criterios estadísticos los periodos de calificación y recalibración de los equipos e instrumentos.

El grupo evaluador debe solicitar:

- La demostración de la trazabilidad metrológica mediante el examen detallado de los certificados de calibración de los instrumentos de medición y de los materiales de referencia asociados a cada uno de los elementos de la cadena de comparaciones, dichos documentos deben ser expedidos por Laboratorios de Calibración Acreditados en las magnitudes específicas y en el caso de los MRC, deben ser expedidos por el CENAM o por instituciones extranjeras trazables a patrones nacionales de sus respectivos países y con la autorización de la DGN.
- La documentación de la trazabilidad metrológica puede ser mediante la demostración esquemática de la trazabilidad metrológica a través de las cartas de trazabilidad metrológica de cada uno de los métodos de ensayo dentro del alcance de la acreditación, (en las cuales se muestran en rectángulos: la magnitud, unidades, MRC y la incertidumbre de medida; y en óvalos: el método y el modelo matemático), basadas en los certificados o dictámenes de calibración y de sus MRC y una tabla donde se especifiquen los analitos cubiertos por el método de ensayo.

EJEMPLO DE DOCUMENTACIÓN DE LA TRAZABILIDAD EN CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA



7. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

Consultar el Glosario de Términos (Anexo 2) para las definiciones correspondientes.

Los ensayos usualmente tienen el propósito de llevar a cabo la evaluación de la conformidad con requisitos establecidos, mediante la comparación de éstos con los resultados de sus mediciones, esto no los excluye de una declaración de la incertidumbre de medida en los resultados, además de ser una parte indispensable en la expresión de un resultado de medición. Los resultados de tal evaluación pueden ser: conforme o no conforme.

7.1. Elementos de la incertidumbre de medida

- El modelo matemático de la medición, descrito mediante expresiones matemáticas acompañadas de la nomenclatura correspondiente, y la mención explícita de las hipótesis necesarias para su validez.
- La lista de las fuentes de incertidumbres de medida significativas y una descripción, breve y suficiente de las mismas.
- La mención a fuentes de incertidumbre de medida que típicamente no aportan contribuciones significativas, pero que pueden resultar significativas bajo condiciones que pudieran ocurrir en el transcurso de una medición.
- Una tabla con los componentes de incertidumbre de medida que contenga al menos, para cada uno de ellos, su variabilidad, la distribución de probabilidad que se le asocie, el coeficiente de sensibilidad y su contribución a la incertidumbre de medida estándar combinada de la medición. La tabla también debe mostrar la incertidumbre de medida estándar combinada y expandida.
- Una nota relativa a la distribución de probabilidad del mensurando.
- Recomendaciones sobre el cálculo y la expresión de la incertidumbre de medida 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.

De acuerdo con la Política de Trazabilidad [11] e Incertidumbre [12] de la ema, para mediciones de Conductividad Electrolítica el laboratorio debe estimar la incertidumbre de medida con base al punto 4.2.1 considerando las magnitudes de entrada del modelo matemático correspondiente.

En la Tabla de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas (Anexo 1), se presentan las principales fuentes de incertidumbre de medida en las técnicas de medición objeto de esta Guía, el grupo evaluador debe revisar cómo el laboratorio determina sus

principales fuentes de incertidumbre de medida, las cuales al menos deben ser las señaladas en dicha Tabla pero que pueden ser más dependiendo de los métodos específicos contenidos en el alcance de la acreditación.

En el Anexo 5 se encuentra un ejemplo de la estimación de incertidumbre de medida de Conductividad Electrolítica en agua.

Las principales fuentes de incertidumbre de medida identificadas en las mediciones incluidas en esta guía son:

Tabla 7-a

Etapa operativa	Fuentes de incertidumbre de medida
1. Submuestra	Toma de muestra
2. Método de preparación de la muestra	dilución
3. Calibración	MRC, disoluciones, algoritmo de procesamiento de datos, Resolución del instrumento
4. Medición	Temperatura Resolución del instrumento Repetibilidad, reproducibilidad

Cuando se disponga de un estudio de precisión del método (mediante el uso de Material de control de calidad, MCC) el cual ya incluye la incertidumbre de medida correspondiente a las etapas 1, 2 y 4, se deberá estimar adicionalmente la fuente señalada en la etapa 3.

Si el laboratorio demuestra que alguna de las fuentes de incertidumbre de medida no es significativa puede omitirse en su evaluación.

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

Consultar el Glosario de Términos (Anexo 2), para su definición.

La validación examina las características de desempeño de un método para identificar y establecer cualquier limitación que pueda esperarse del método cuando se aplique a un tipo específico de muestras.

Los parámetros recomendados para la validación de un método de ensayo que incluye mediciones analíticas son:

1. Recuperación
2. Sensibilidad
3. Selectividad
4. Robustez

5. Límite de detección
6. Límite de cuantificación
7. Intervalo lineal y de trabajo
8. Reproducibilidad
9. Repetibilidad
10. Sesgo (En algunos casos evaluado a partir del % de recuperación)
11. Incertidumbre de medida (de acuerdo al punto 7 de esta guía)

Para el caso de los métodos de la técnica de medición de Conductividad Electrolítica los parámetros para realizar una validación completa son los siguientes:

1. Robustez
2. Intervalo lineal y de trabajo
3. Reproducibilidad
4. Repetibilidad
5. Sesgo
6. Incertidumbre de medida

Para el caso de los métodos incluidos en esta Guía los parámetros para realizar la confirmación del método son los siguientes:

1. Intervalo de trabajo
2. Reproducibilidad
3. Repetibilidad
4. Sesgo
5. Incertidumbre de medida

Para el caso de las acreditaciones iniciales, renovaciones, ampliaciones o actualizaciones de métodos de ensayo en la NMX-EC-17025-2006 [2], el laboratorio deberá iniciar su proceso de estimación de incertidumbre de medida en la confirmación del método y tener un plan de implantación de acuerdo con el capítulo 4 inciso 4.2.3 de las Políticas Referentes a la Trazabilidad [11] e Incertidumbre de Mediciones [12] de la emα, para cuantificar todos aquellos componentes de incertidumbre de medida que contribuyan significativamente a la incertidumbre de medida final de la medición. Esto último debe ser realizado según el punto 7 de esta guía.

En la siguiente tabla se resumen los requisitos que el evaluador deberá solicitar respecto a la validación de los métodos de ensayo a acreditar:

SITUACIÓN	VALIDACIÓN PARCIAL O VALIDACIÓN
Desarrollo de un método para un problema en particular	Validación
Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular	Validación

SITUACIÓN	VALIDACIÓN PARCIAL O VALIDACIÓN
Un método establecido, realizar una revisión para incorporar innovaciones	Confirmación del método o validación
Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo	Confirmación del método o validación
Cuando el control de calidad indica que un método establecido cambia con el tiempo	Confirmación del método o validación
Establecer un método en un laboratorio diferente	Confirmación del método o validación
Establecer un método con diferente instrumentación	Confirmación del método o validación
Establecer un método con diferente operados	Confirmación del método o validación

El evaluador debe solicitar al laboratorio la confirmación de todos los métodos, que son empleados en estas técnicas de medición, aún cuando estos sean normalizados.

Para el caso de evidencia de una Confirmación del Método:

- En el caso de realizar una confirmación del método, el grupo evaluador deberá solicitar al laboratorio la documentación analítica y los registros que la sustenten.
- Para el caso donde se midan concentraciones cercanas al límite de detección se deben solicitar todos los parámetros listados para confirmación del método.

Para todos los casos deberá referirse al Capítulo 7 de esta Guía, para la estimación de incertidumbre de medida.

9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN

El grupo evaluador debe solicitar se encuentren documentadas las Buenas Prácticas de Laboratorio que sigue en su operación el laboratorio las cuales deben tenerlas referidas y aplicadas dentro de su sistema de calidad.

Una referencia útil es la publicación “Manual de buenas prácticas de Laboratorio” del CENAM [5].

Ver Anexo 6 para un ejemplo de Buenas Prácticas de Laboratorio.

10. REFERENCIAS

- [1] 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.
- [2] NMX-EC-17025-IMNC-2006, Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [3] NOM-008-SCFI-2002, Sistema General de Unidades de Medida.
- [4] Eurachem - Citac, Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, 2000.
- [5] CNM-MRD-PT-008, Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio, 2nd Edición, 5^a impresión, septiembre 2002.
- [6] NMX-CC-10012-IMNC-2004, Sistema de gestión de las mediciones - Requisitos para procesos de medición y equipos de medición
- [7] DI-2-PTC-620-RAT-001-2004, Calificación de Equipos de Instrumentos Analíticos, CENAM, abril del 2004.
- [8] CNM-MRD-PT-030, Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados, CENAM, 1998.
- [9] NMX-AA-093-SCFI-2000, Análisis de Agua - Determinación de la Conductividad Electrolítica - Método de Prueba.
- [10] 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.
- [11] MP-CA006, Trazabilidad de las Mediciones - Política de ema vigente.
- [12] MP-CA005, Incertidumbre de Mediciones - Política de ema vigente.

ANEXO 1 Documentación de trazabilidad metrológica de mediciones de conductividad electrolítica

No. (1)	Nombre de la prueba (2)	Subcomité (3)	Matriz (5)	Mensurando			Referencia		Técnica de medición - Técnica analítica (10)
				Análito, compuesto o parámetro (4)	Magnitud (6)	Unidades (7)	Norma (8)	Documento (9)	
1	Determinación de la conductividad electrolítica	Agua	Disolución acuosa		Conductividad electrolítica	S/m	NMX-AA-093-SCFI-2000		Medición de conductividad

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcomité
- (4) Nombre del analito o compuesto.
- (5) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, entre otras.
- (6) Indicar en las filas: el nombre de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes de influencia que participan en la prueba. Usar tantas filas como sea necesario.
- (7) Unidades correspondientes al valor del mensurando, a aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor del mensurando, a aquellas magnitudes de influencia que participan en la prueba.
- (8) Norma(s) en la que se basa la medición de la magnitud correspondiente.
- (9) Nombre del (los) documento(s) (procedimiento interno, método de referencia nacional o internacional), en el que se basa la medición de la magnitud correspondiente.
- (10) Nombre de la técnica de medición o técnica analítica utilizada para realizar la medición de la magnitud correspondiente.

Sistema de medición (11)	Instrumento, equipo y/o material volumétrico calibrado (2)	Validación de método de medición (13)	CEIMA / Confirmación metrológica (14)	Trazabilidad (15)			Estimación de la incertidumbre (16)	Observaciones
				MRC o Patrón de referencia	Método de Referencia	Instrumento		
Medidor de conductividad - celda de medición	Medidor de conductividad - celda de medición	Si	CEIMA	Si			Si	

- (11) Nombre del instrumento o sistemas instrumentales de medición que se utilizan para efectuar la medición de cada magnitud.
- (12) Nombre del instrumento y/o material volumétrico calibrado
- (13) Indicar si requiere validación
- (14) Instrumento o Equipo que requiere CEIMA o CM
- (15) Forma de establecer trazabilidad metrológica
- (16) Indicar si requiere estimar incertidumbre de medida

ANEXO 2 GLOSARIO DE TÉRMINOS

En las reuniones y talleres realizadas en las instalaciones del CENAM para la elaboración de las Guías Técnicas de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida, entre los integrantes de los Grupos de Trabajo del CENAM y la emα, se acordó incluir los criterios de interpretación a las definiciones que se utilizarían en las Guías Técnicas con el objeto de tener más claridad y uniformizar los conceptos entre los evaluadores que las aplicarán.

Debido a la importancia de poder distinguir adecuadamente las relaciones y diferencias entre los conceptos de métodos de medición, métodos de ensayo (prueba), procedimientos de medición, procedimiento de ensayo (prueba), procedimiento interno, protocolo, entre otros, se elaboró la siguiente tabla de interpretación:

DOCUMENTO	DEFINICIÓN	¿Qué solicita el evaluador?
Ensayo (Prueba)	Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características o desempeño de un producto, material, equipo, organismo, fenómeno físico, proceso o servicio dado, de acuerdo a un procedimiento especificado.	Este no se localiza en ningún documento, el evaluador no lo debe solicitar.
Método de ensayo (prueba)	Procedimiento técnico específico para desarrollar un ensayo (prueba).	El evaluador lo debe solicitar como documento de referencia, (generalmente una norma, indicado en el alcance de la acreditación) para compararlo con el procedimiento interno.
Método de medición	Secuencia lógica de operaciones, <u>descrita genéricamente</u> , usada en la realización de mediciones	Se encuentra descrito generalmente dentro del documento de referencia. El evaluador no lo debe solicitar.
Procedimiento de medición	Conjunto de operaciones, <u>descritas específicamente</u> , usadas en la realización de <u>mediciones particulares</u> de acuerdo a un método dado.	Se encuentra descrito específicamente dentro del procedimiento interno.
Procedimiento Interno, PNT, Instructivo Técnico, Protocolo interno, entre otros.	Trascripción específica para las condiciones del laboratorio de lo establecido en el método de ensayo (prueba).	Este documento lo debe solicitar el evaluador para compararlo con el método de ensayo (prueba) y evaluarlo en sitio.

Ajuste de un sistema de medida: Conjunto de operaciones realizadas sobre un sistema de medida para que proporcione indicaciones prescritas, correspondientes a valores dados de la magnitud a medir. [1]

Cadena de medida: Serie de elementos de un sistema de medida que constituye la trayectoria de la señal, desde el sensor hasta el elemento de salida. [1]

Ejemplo,

En una medición de espectrometría de absorción atómica incluye el nebulizador, el quemador, el control de gases de la flama, el monocromador, el fotomultiplicador y el voltmetro o el transductor de la salida de la señal para la computadora personal.

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 de medida 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. [1]

Criterio: El término calibración se utilizará en dos aplicaciones diferentes: En lo que respecta a la calibración en las mediciones físicas, la calibración de los instrumentos de medición deberá ser realizada por Laboratorios de Calibración Acreditados. En lo que respecta a la calibración en las mediciones analíticas, la realizarán los Laboratorios de Ensayo empleando Materiales de Referencia Certificados.

En las mediciones químicas se establece la trazabilidad metrológica a cantidad de sustancia a través de la curva de calibración, en la cual se establece la relación entre la señal del instrumento de medición y la concentración del mensurando por medio de los Materiales de los Referencia Certificados.

Respecto a la calibración del material volumétrico, termómetros u otros instrumentos de medición (manómetros, higrómetros, etc), se deberá exigir su calibración, realizada por Laboratorios de Calibración Acreditados, sólo si su influencia en la incertidumbre de medida es significativa, lo cual deberá demostrarse documentalmente. En estos casos, el laboratorio debe tener evidencias de la verificación periódica de la calibración de sus instrumentos o materiales, de acuerdo a su uso.

Los casos en los que no se requiere la calibración de material volumétrico, termómetros u otros instrumentos, por no ser ésta significativa en la incertidumbre de medida, aún así, el laboratorio deberá mostrar evidencias de la verificación, según las especificaciones del fabricante, antes de su uso y periódicamente, de acuerdo a su uso.

Nota: Debido a que la calibración de instrumentos de mediciones físicas no incluyen operaciones de ajuste, el laboratorio debe tener establecidos criterios de aceptación y rechazo documentados para saber si los instrumentos están dentro de las características

metrológicas originales y que son adecuadas para cumplir con los requisitos metrológicos del uso propuesto. En el caso de mediciones químicas lo anterior no aplica, ya que la mayoría de los instrumentos de medición química requieren una optimización de la señal de respuesta y esto se logra efectuando diferentes ajustes, dígame posición del nebulizador, flujos de gas, alineación de lámparas, temperatura de flama, selección de eluyentes, etc., siguiendo las recomendaciones correspondientes a cada técnica de acuerdo al manual del instrumento.

Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA): Proceso general que asegura que un instrumento es apropiado para el uso propuesto y que su desempeño está de acuerdo a las especificaciones establecidas por el usuario y el proveedor. [7]

Nota: La CEIMA se compone de los siguientes procesos, la Calificación de diseño (CD), Calificación de instalación (CI), Calificación de operación (CO) y Calificación de desempeño (C de D).

Calificación del diseño (CD): Cubre todos los procedimientos previos a la instalación del sistema en el ambiente seleccionado. La CD define las especificaciones operacionales y funcionales del instrumento y detalla las decisiones deliberadas en la selección del proveedor.

Calificación de Instalación (CI): Cubre todos los procedimientos relacionados a la instalación del instrumento en el ambiente seleccionado. La CI establece que el instrumento se recibió como se diseñó y se especificó, que este instrumento fue adecuadamente instalado en el ambiente seleccionado, y que este ambiente es apropiado para la operación y uso del instrumento.

Calificación de Operación (CO): Es el proceso en donde se demuestra que un instrumento funcionará de acuerdo a su especificación operacional en el ambiente seleccionado.

Calificación de Desempeño (C de D): Es definida como el proceso en donde se demuestra que un instrumento se desempeña consistentemente de acuerdo a una especificación apropiada para su uso rutinario.

Característica Metrológica: Característica identificable que puede influir en los resultados de la medición. [6]

Nota 1: Los equipos de medición generalmente tienen varias características metrológicas.

Nota 2: Las características metrológicas pueden ser el objeto de la calibración.

Criterio: Este término se refiere a resultados de calibración.

Confirmación metrológica: Conjunto de operaciones requeridas para asegurarse de que el equipo de medición es conforme a los requisitos correspondientes a su uso previsto. [6]

Nota 1: La confirmación metrológica generalmente incluye la calibración y verificación, cualquier ajuste o reparación necesario, y la subsiguiente recalibración, la comparación con los requisitos metrológicos del uso previsto del equipo, así como cualquier sellado y etiquetado requerido.

Nota 2: La confirmación metrológica no se logra hasta que se haya demostrado y documentado la adecuación del equipo de medición para el uso previsto.

Nota 3: Los requisitos para el uso previsto incluyen consideraciones tales como alcance, resolución y error máximo permitido.

Nota 4: Los requisitos metrológicos normalmente difieren de los requisitos para el producto y no están especificados en éstos.

Criterio: El proceso de confirmación metrológica se debe aplicar solo a los instrumentos que se utilizan en mediciones físicas tales como b balanzas analíticas, termómetros, manómetros, hidrómetros, picnómetros, sonómetros, luxómetros, cronómetros y flujómetros, entre otros.

Ensayo (Prueba): Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características o desempeño de un producto, material, equipo, organismo, fenómeno físico, proceso o servicio dado. [Guía ISO/IEC 2, NMX-Z-109-IMNC-1996]

Criterio: Las Pruebas (ensayos) pueden ser cualitativas o cuantitativas, pueden también ser la determinación de las características de desempeño de un proceso o servicio, sin embargo, en lo relativo a las pruebas analíticas cuantitativas, la prueba (ensayo) incluye siempre un Método de Medición y por lo mismo, los conceptos de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida se aplican a este tipo de métodos de prueba (ensayos).

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. [1]

Instrumento de Medida: Dispositivo utilizado para realizar mediciones, solo o asociado a uno o varios dispositivos suplementarios. [1]

Intervalo de Medida: Conjunto de los valores de magnitudes de una misma naturaleza que un instrumento o sistema de medida dado puede medir con una incertidumbre de medida instrumental especificada, en unas condiciones determinadas. [1]

Nota 1: En ciertas magnitudes, se utilizan los términos “rango de medida” o “campo de medida”.

Nota 2: El intervalo de trabajo es generalmente más amplio que el intervalo lineal y puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo.

Nota 3: No debe confundirse el límite inferior de un intervalo de medida con el límite de detección de dicho instrumento.

Límite de Detección: Valor medido, obtenido mediante un procedimiento de medida dado, con una probabilidad β de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, dada una probabilidad α de declarar erróneamente su presencia. [1]

Nota 1: La IUPAC recomienda por defecto los valores de α y β iguales a 0.05.

Nota 2: En inglés algunas veces se usa la abreviatura LOD.

Nota 3: No debe utilizarse el término “sensibilidad” en lugar de límite de detección.

Límite de cuantificación: Es la concentración más baja del analito que puede determinarse con un nivel de incertidumbre de medida aceptable. [CITAC/EURACHEM ‘Guide to Quality in Analytical Chemistry’]

Nota: Debe establecerse empleando materiales de referencia o muestras apropiadas.

Este límite, generalmente es el punto más bajo de la curva de calibración (excluyendo el blanco). No debe ser determinado extrapolando la curva de calibración.

Algunas convenciones toman el límite de cuantificación como 5, 6 o 10 veces la desviación estándar de la medición del blanco:

$$x_L = x_{bl} + ks_{bl}$$

Donde x_{bl} es la media de las mediciones del blanco y s_{bl} la desviación estándar de las mediciones del blanco, y k es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado, siendo $k = 5, 6$ ó 10 .

Linealidad: Define la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba. [AOAC – PVMC; EURACHEM “The fitness for Purpose of Analytical Methods” 1998]

Nota: Se infiere que el intervalo lineal es el intervalo de concentraciones del analito sobre las cuales el método proporciona resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito.

Magnitud: Propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia. [1]

Material de Referencia: Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas. [1]

Criterio: cuando se requiere demostrar trazabilidad metrológica, la calibración de instrumentos empleados en las mediciones físicas deberá ser realizado por Laboratorios de Calibración Acreditados. En lo que respecta a la calibración en las mediciones analíticas, la realizarán los Laboratorios de Ensayo empleando Materiales de Referencia Certificados.

Material de Referencia Certificado: Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres de medida y trazabilidades metrológicas asociadas, empleando procedimientos válidos. [1]

Criterio: Existen 2 tipos de MRC, los que se utilizan para elaborar curvas de calibración y dar trazabilidad metrológica a las mediciones, los cuales son regularmente en matrices simples y de alta concentración y los MRC para control de calidad los cuales son matrices reales (suelo, agua de mar, sangre humana, hígado de pato, etc) a la cual se les ha agregado o contienen una(s) sustancia(s) químicas en concentraciones en las que se encuentran en las muestras reales y que regularmente se utilizan para control de calidad o pruebas de aptitud, los valores, incertidumbres de medida, homogeneidad y estabilidad de ambos deben ser determinadas por un laboratorio primario o nacional o un organismo competente aprobado por ellos. Para llevar a cabo los programas de control de calidad el uso principal de los MRC de Control de Calidad es para asegurar la confiabilidad de sus mediciones con cierta periodicidad, y rutinariamente se pueden utilizar MR para llevar su control estadístico.

Para demostrar trazabilidad metrológica en una medición química el laboratorio requiere utilizar MRC para la elaboración de curvas de calibración (o en la ejecución de cualquier otro método de calibración química).

Criterio: El certificado de un MRC debe especificar claramente el valor certificado, la incertidumbre de medida correspondiente con un nivel de confianza declarado. El método utilizado para la determinación del valor certificado, analito al que corresponde el valor certificado, matriz, recomendaciones de uso, limitaciones, fecha de caducidad, entre otros

Mensurando: Magnitud que se desea medir [1]

Criterio: Para mayor claridad en mediciones analítica, la identificación del mensurando debe ser acompañada por la matriz, el método de prueba y la técnica de medición con que se determina, ya que en muchos casos existen resultados de un mismo mensurando que son diferentes y dependientes del método analítico, por ejemplo calcio soluble en agua residual por la NMX-AA-051-SEMARNAT-2001 (AAE) es diferente a calcio soluble en agua potable por volumetría.

Medición: Proceso que consiste en obtener experimentalmente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud. [1]

Método de ensayo (prueba): Procedimiento técnico específico para desarrollar una prueba (ensayo).

Nota: Los ensayos (pruebas) pueden ser cualitativos, cuantitativos y la determinación de las características de desempeño de un proceso o servicio.

Los ensayos (pruebas) cuantitativos son métodos de medición (ver definición); algunos de ellos están incluidos dentro de los métodos de ensayo (prueba).

Los ensayos (pruebas) cualitativos no incluyen cuantificaciones de mensurandos, por lo que en éstos no se aplican los conceptos de trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida.

Método de Medida (Medición): Descripción genérica de la secuencia lógica de operaciones utilizadas en una medición. [1]

Criterio: Para los propósitos de esta Guía, los métodos de prueba en química analítica cuantitativa (ver definición), siempre incluyen un método de medición.

Para los fines de acreditación, el nombre de la identificación del método de medición es el mismo que el empleado para el método de prueba que se quiere acreditar.

Método Primario: Es un método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación se describe y se entiende completamente, para el cual se tiene una declaración completa de incertidumbre de medida en términos de unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a un patrón de la misma magnitud que es medida. [Metrología, 2001, **38**, 289-296]

Método de referencia: Es un método ampliamente investigado, que describe clara y exactamente las condiciones y procedimientos necesarios, para la medición de uno o más valores de la propiedad, que han demostrado tener exactitud y precisión de acuerdo con su propósito de uso y que puede, por lo tanto, ser usado para evaluar la exactitud de otros métodos por la misma medición, permitiendo en particular la caracterización de un MR. [3.10 Guía ISO 30]

Criterio: En la ema este término se ha aplicado a los métodos que se acreditan. Desde el punto de vista metrológico y en esta guía el significado es el establecido en esta definición.

Patrón de Medida: Realización de la definición de una magnitud dada, con un valor determinado y una incertidumbre de medida asociada, tomada como referencia. [1]

Criterio: Para los propósitos de esta guía y en lo que se refiere a mediciones químicas (mediciones de cantidad de sustancia), los patrones de medición son Materiales de Referencia Certificados (MRC).

Principio de Medida: Fenómeno que sirve como base de una medición. [1]

Nota: En mediciones químicas se utiliza el concepto de “Técnica analítica” para designar el principio químico o físico en que se fundamenta una medición analítica. Este principio, solo o combinado con otros, se materializa generalmente mediante un instrumento

(ejemplos: espectrometría de masas, cromatografía de gases, espectrofotometría de absorción atómica.

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. [1]

Criterio: Estas operaciones están descritas en: procedimientos o instructivos internos del laboratorio. Éstos deben estar basados en el Método de Medición que los laboratorios de ensayo desean acreditar.

Recuperación (Recobro): Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a esta, que es cuantificada por el método de ensayo. [Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement 1999]

CRITERIO: normalmente se utiliza para evaluar la recuperación en porcentaje (% de recuperación) del analito presente o agregado a una muestra de control de calidad, evalúa la eficiencia de extracción, proceso de preparación o interferencias que pueden existir al aplicar el método de ensayo.

Condición de repetibilidad de una medición: Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo. [1]

Nota 1: A éstas les llama condiciones de repetibilidad.

Nota 2: La repetibilidad se puede expresar cuantitativamente con la ayuda de las características de la dispersión de los resultados.

Condición de reproducibilidad de una medición: Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye diferentes lugares, operadores, sistemas de medida y mediciones repetidas de los mismos objetos u objetos similares. [1]

Nota 1: Para que una expresión de la reproducibilidad sea válida, es necesario especificar las condiciones que se hacen variar.

Nota 2: Las condiciones que se hacen variar pueden ser:

- el principio de medición;
- el método de medición;
- el observador;
- el instrumento de medición;
- el patrón de referencia;
- el lugar

- las condiciones de uso;
- el tiempo.

Nota 3: La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente con la ayuda de las características de la dispersión de los resultados.

Nota 4: Los resultados considerados aquí son, habitualmente, los resultados corregidos.

Requisitos metrológicos del cliente: Los requisitos metrológicos del cliente son aquellos requisitos de medición especificados por el cliente como pertinentes para el proceso de producción del propio cliente. [6]

Nota 1: El cliente puede ser interno o externo a la organización (apartado 3.3.5 de la Norma ISO 9000:2000).

Criterio: Este término se refiere a los requisitos explícitos e implícitos definidos en el método de ensayo con respecto al instrumento de medición, como la resolución de un termómetro, la capacidad y sensibilidad de una balanza analítica.

Sistema de Medida: Conjunto de uno o más instrumentos de medida y, frecuentemente, otros dispositivos, incluyendo reactivos e insumos varios, ensamblados y adaptados para proporcionar valores medidos dentro de intervalos especificados, para magnitudes de naturalezas dadas. [1]

Criterio: Se refiere a todos los equipos e instrumentos de medición, equipo de laboratorio, materiales y reactivos que intervienen en la realización de una medición.

Ejemplo:

Sistema de medición para la determinación de plomo en agua potable consta de:

- ✓ Espectrómetro de absorción atómica
- ✓ Pipetas volumétricas
- ✓ Matraz aforado

Sistema de Medición para la determinación de cadmio en cerámica consta de:

- ✓ Espectrómetro de absorción atómica
- ✓ Balanza
- ✓ Pipetas volumétricas
- ✓ Matraz aforado
- ✓ Termómetro
- ✓ Solución de ácido acético al 4%

Robustez: La robustez de un procedimiento analítico, es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas, variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal. [ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95]

Selectividad (Especificidad): La capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz, bajo condiciones de prueba establecidas. [NATA Tech Note #13]

Sensibilidad: El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo (señal de entrada). [IUPAC 'Orange' Book]

Nota: El estímulo puede ser por ejemplo: la cantidad del mensurando presente. La sensibilidad puede depender del valor de estímulo. Aunque esta definición se aplica claramente al instrumento de medición, también puede aplicarse al método analítico en conjunto, tomando en cuenta otros factores como el efecto de los pasos para una concentración.

Sesgo: La diferencia entre los resultados de prueba esperados y el valor de referencia aceptado. [ISO 3534-1]

Nota: El sesgo es el error sistemático total en contraste con el error aleatorio. Puede existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una diferencia sistemática mayor con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo más grande.'

Titulante: Solución que contiene el agente activo con el cual se lleva a cabo la reacción de titulación. [IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)]

Criterio: el agente activo se refiere a la sustancia química de concentración conocida, que reacciona con el analito bajo una estequiometría determinada, se utiliza para cuantificar el analito, normalmente los titulantes son parte de la cadena de mediciones para proporcionar la trazabilidad metrológica del valor del mensurando.

Trazabilidad Metrológica: Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida. [1]

Notas

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

Validación: Es la confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico propuesto. [2]

Validación de Método: Es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método de medición y la identificación de aquellas influencias que

pueden modificar estas características y a que grado lo afectan. [EURACHEM “The fitness for Purpose of Analytical Methods” 1998]

Nota: ¿Qué analitos puede determinar el método?, ¿En qué matrices, en la presencia de qué interferencias? Dentro de estas condiciones que niveles de incertidumbre de medida pueden alcanzarse.

Valor de blanco (en medición): Una lectura o resultado originado por la matriz, reactivos y cualquier sesgo residual, en un proceso o instrumento de medición que contribuye al valor obtenido de una magnitud en el procedimiento de medición analítica. [IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)]

Verificación: Existen varias definiciones que se aplican a éste término:

La constatación ocular o comprobación mediante muestreo y análisis de laboratorio acreditado, del cumplimiento de las normas. Asimismo indica en su glosario que las Unidades de verificación son las personas físicas o morales que hayan sido acreditadas para realizar actos de verificación por la Secretaría en coordinación con las dependencias competentes. [LFMN]

La Política de Trazabilidad de la ema indica en el inciso 3.2.4 que los laboratorios de calibración y/o ensayo acreditados por ema no pueden realizar actividades de unidades de verificación si no cuentan con la acreditación y aprobación correspondiente.

La Guía ISO 8402 define verificación como: Confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos especificados.

En el contexto de la Confirmación Metrológica se indica que los laboratorios de ensayo y calibración deben realizar el proceso de “Verificación Metrológica”.

Criterio: En el contexto de la confirmación metrológica, la confirmación por examen consiste en la comparación directa entre las características metrológicas del equipo de medición y los requisitos metrológicos del cliente, esto se denomina verificación. Ver Guías ISO 9000 e ISO 10012.

Los laboratorios de ensayo no realizan actividades de verificación en el sentido descrito en la LFMN (las responsables son las Unidades de Verificación), realizan actividades de comprobación que son comúnmente denominadas como de verificación en las NMX EC 17025 IMNC 2006, NMX CC 10012 IMNC 2004 y ISO 8402.

ANEXO 3 EJEMPLO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE UNA BALANZA ANALÍTICA

Requisitos metrológicos del cliente (RMC)

El proceso de confirmación metrológica inicia con la identificación de requisitos metrológicos del cliente (**RMC**) (A), por ejemplo: el cliente requiere hacer mediciones de masa en un intervalo de trabajo de 30 - 180 g; por lo tanto, la balanza analítica debe ser capaz de medir en el intervalo de 20 – 200 g.

Adicionalmente a esto, requiere medir con una con una resolución de 0.01mg, una repetibilidad de 0.03 mg y una incertidumbre de medida de 0.04 mg. También requiere que los RMC sean consistentes en intervalos de 20 en 20 g.

Tabla 1

RMC	
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g
Incertidumbre	$\leq 0.000\ 40$ g
Repetibilidad	$\leq 0.000\ 03$ g
Resolución	0.000 01 g

Especificaciones del proveedor.

La persona encargada de hacer la compra de la balanza analítica encuentra que en el mercado puede adquirir una balanza con las siguientes especificaciones del equipo: alcance nominal de 210 g con resolución de 0.01 mg, una repetibilidad ≤ 0.025 mg, linealidad ≤ 0.1 mg.

Tabla 2

Especificaciones	
Intervalo de trabajo	(0 – 210)g
Incertidumbre	$\leq 0.000\ 1$ g
Repetibilidad	$\leq 0.000\ 025$ g
Resolución	0.000 01 g

Características metrológicas del equipo de medición (CMEM)

El equipo adquirido es enviado a calibración solicitando que la calibración (B) sea realizada en el intervalo de trabajo de 20 a 200 g y en intervalos de 20 g.

Producto de la calibración se obtienen las características metrológicas del equipo de medición (CMEM). A continuación se muestra el ejemplo de lo que se emite en un certificado o informe de calibración para una balanza analítica €.

Prueba de carga excéntrica: Variación máxima de lectura obtenida en la prueba de carga excéntrica.

Resolución	Carga	Variación máxima
0.02 mg	100 g	0.16 mg

Pruebas de repetibilidad:

Resolución	Carga	Repetibilidad
0.01 mg	100g	0.000 01 g
0.01 mg	200g	0.000 04 g

Prueba de linealidad: (intervalo de 0 a 200 g)

Tabla 3

Carga nominal (g)	Corrección (g)	Incertidumbre (g)
20	- 0.000 06	0.000 08
40	-0.000 12	0.000 09
60	-0.000 20	0.000 09
80	-0.000 25	0.000 11
100	-0.000 29	0.000 09
120	-0.000 32	0.000 11
140	-0.000 36	0.000 12
160	-0.000 37	0.000 12
180	-0.000 36	0.000 15
200	-0.000 34	0.000 12

Enseguida se procede a realizar la identificación del estado de la calibración (D).

Confirmación metrológica

Una vez que se tienen los datos de la calibración, se realiza la confirmación metrológica, la cual consiste en comparar las características metrológicas del equipo de medición, CMEM, y los requisitos metrológicos del cliente, RMC, €.

Ejemplo:

Tabla 4

	RMC	CMEM	Confirmación metrológica
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200) g	Cumple
Incertidumbre	≤ 0.000 40 g	Máximo 0.000 15 g	Cumple
Repetibilidad	≤ 0.000 03 g	Máxima 0.000 04 g	No cumple
Resolución	0.000 01 g	0.00001 g	Cumple

Derivado de la verificación metrológica anterior, se tiene que la repetibilidad no cumple los RMC, esto se documenta, se debe investigar si es posible realizar un ajuste a la balanza (G). Si es posible realizarlo se envía a ajuste (H), si no es posible se debe emitir un informe de verificación fallida (I) y se identifica para indicar el estado del equipo (J). Una vez realizado el ajuste, la balanza es calibrada nuevamente (B) obteniéndose las siguientes CMEM:

Resultado de la Calibración €

Prueba de carga excéntrica: Variación máxima de lectura obtenida en la prueba de carga excéntrica.

Resolución Carga Variación máxima
0.01 mg 100 g 0.00003 g

Pruebas de repetibilidad:

Resolución Carga Repetibilidad
0.01 mg 100g 0.00001 g
0.01 mg 200g 0.00002 g

Prueba de linealidad: (intervalo de 0 a 200 g)

Tabla 5

Carga nominal (g)	Corrección (g)	Incertidumbre (g)
20	- 0.000 06	0.000 08
40	-0.000 12	0.000 09
60	-0.000 20	0.000 09
80	-0.000 25	0.000 11
100	-0.000 29	0.000 09
120	-0.000 32	0.000 11
140	-0.000 36	0.000 12
160	-0.000 37	0.000 12
180	-0.000 36	0.000 15
200	-0.000 34	0.000 12

Una vez obtenidos los datos de la calibración se realiza nuevamente la verificación metrológica.

Confirmación metrológica

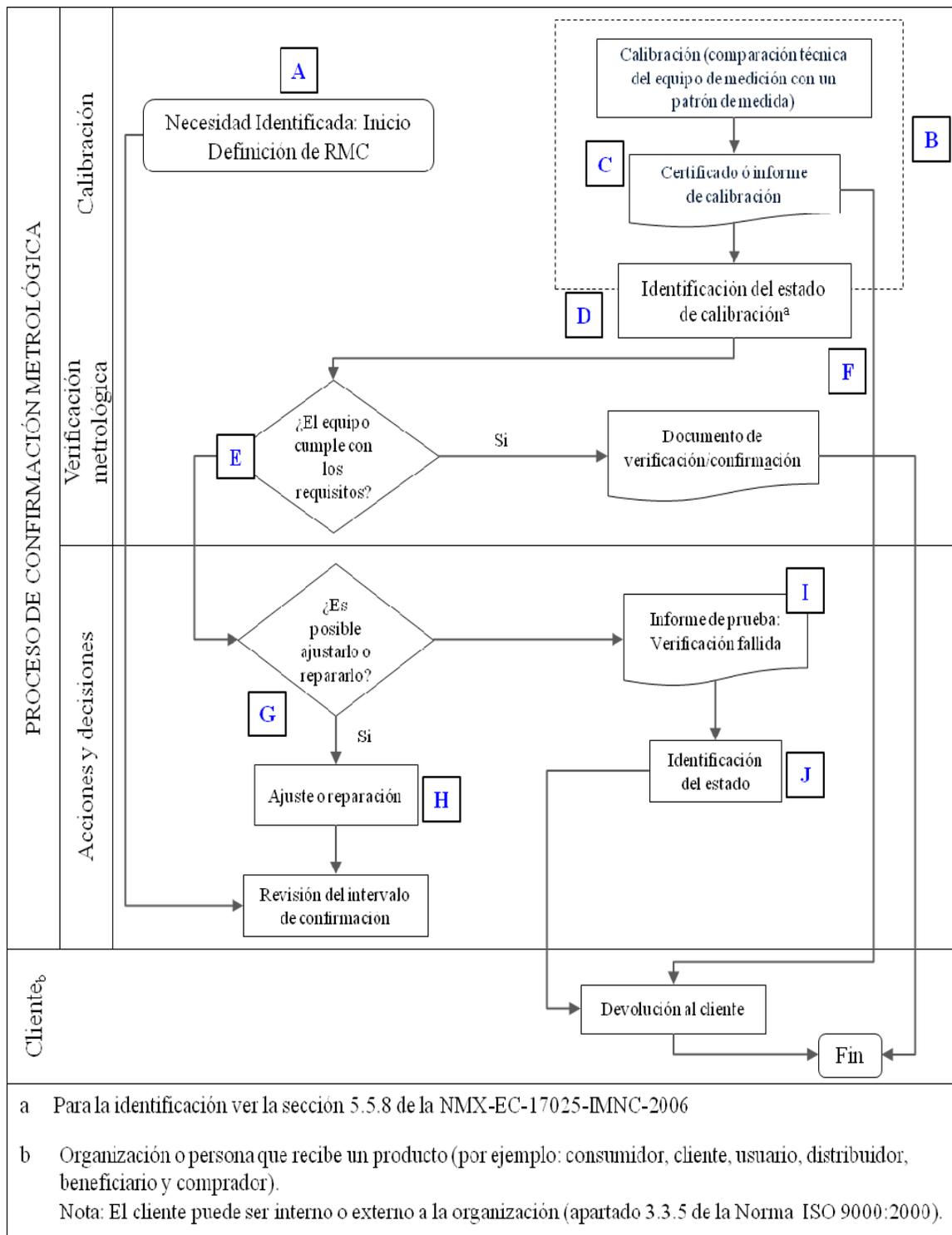
Se comparan las CMEM y los RMC €.

Tabla 6

	RMC	CMEM	Verificación metrológica
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200)g	Cumple
Incertidumbre	≤ 0.000 40 g	Máximo 0.000 15 g	Cumple
Repetibilidad	≤ 0.000 03 g	Máxima 0.000 02 g	Cumple
Resolución	0.000 01 g	0.00001 g	Cumple

Como resultado de la verificación metrológica, se concluye que las CMEM cumplen los RMC, se documenta la Confirmación Metrológica (F), se realiza la identificación del estado de calibración (D) y se concluye que la balanza puede ser utilizada para el propósito para el cual fue confirmada.

Fig. 1 DIAGRAMA DEL PROCESO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA



ANEXO 4 EJEMPLO DE CEIMA PARA UN MEDIDOR DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

A continuación se presenta una tabla con la relación básica de las etapas de calificación de un sistema de medición de Conductividad Electrolítica.

Uso propuesto: Medición de conductividad electrolítica en agua de acuerdo a la Norma NMX-AA-093-SCFI-2000 (Análisis de Agua - Determinación de la Conductividad Electrolítica - Método de Prueba).

Calificación de un sistema de medición de Conductividad Electrolítica
CEIMA

Especificación funcional	CD	CI	CO	CF
Corrección automática de temperatura. (Opcional o permanente)	•	•	•	•
Coefficientes de Corrección (Ajustables por el usuario, semifijos o fijo en un solo valor, 2% por ejemplo)	•	•		
Resolución (1 μ S/cm, 0.1 μ S/cm, etc.)	•	•		
Constante de celda. (Valor e intervalo de aplicación)	•	•	•	•

Este es un ejemplo particular para un modelo específico de equipo. Cada fabricante de acuerdo con el usuario debe establecer las especificaciones funcionales para el uso propuesto.

ANEXO 5 EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MEDIDA POR CALIBRACIÓN DE CONSTANTE DE CELDA

Objetivo

Estimar la incertidumbre de medida de conductividad electrolítica de una disolución empleando un medidor de conductividad y una celda cuya constante es ajustada.

Método

En el caso de los medidores de conductividad, la calibración se lleva a cabo en un solo punto, empleando un material de referencia para medir la llamada “constante de celda”.

$$\kappa = \frac{C_{celda}}{R} \dots (1)$$

$$C_{celda} = \kappa_s \cdot R \dots (2)$$

La ecuación (1), donde κ es la conductividad y R es la resistencia medida, es la ecuación general empleada para determinar la conductividad en un medidor comercial.

Del mismo modo, la ecuación (2) se emplea para determinar la constante de una celda en particular (C_{celda}), a partir de un valor conocido de conductividad κ_s

Sin embargo, la mayoría de los medidores de conductividad no indican un valor de resistencia eléctrica, por lo que debemos redefinir la ecuación (1) en términos únicamente de valores de conductividad.

Consideremos entonces la conductividad medida como una función del valor de conductividad convencionalmente verdadero de la disolución (Figura 1).

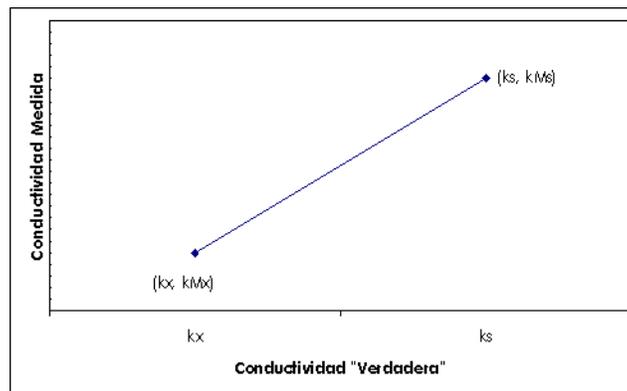


Figura 1. La conductividad medida como una función del valor de conductividad convencionalmente verdadero

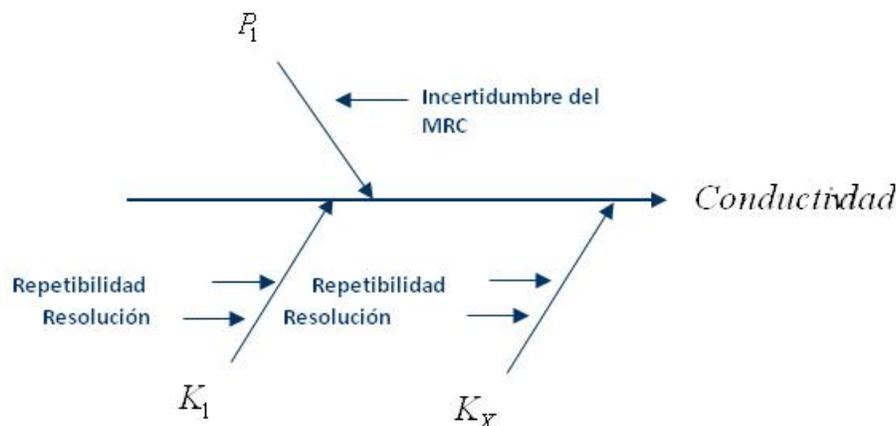
Si asumimos un comportamiento lineal de esta función, entonces la pendiente es la misma en todos sus puntos, Ecuación (3), y obtenemos una función del valor convencionalmente verdadero de la disolución de interés (κ_x) partiendo del valor de una disolución certificada (κ_s) y de valores medidos de la disolución de interés (κ_{Mx}) y de dicha disolución certificada (κ_{Ms}).

$$\frac{\kappa_x}{\kappa_{Mx}} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}} \quad \dots \quad (3)$$

$$\kappa_x = \kappa_{Mx} \cdot \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}} \quad \dots \quad (4)$$

Mensurando

El mensurando es la conductividad electrolítica de una disolución líquida en [$S \cdot m^{-1}$].



Identificación de las fuentes de incertidumbre de medida

Las fuentes de incertidumbre de medida relevantes son mostradas en el siguiente diagrama de causa efecto:

Donde

- P_1 Valor de conductividad asignado del MRC
- K_1 Valor de conductividad medido del MRC
- K_x Valor medido de la disolución de interes

Incertidumbre de medida del MRC (P_1)

De acuerdo al valor asignado en el certificado del MRC, el cual debe cumplir con los requisitos de la Guía ISO 31, la incertidumbre de medida asociada al valor certificado, así como el intervalo de confianza (o factor de cobertura empleado) estarán disponibles. Para

este ejemplo, empleamos un MRC, para el cual $U=10 \mu\text{S}/\text{cm}$, con un factor de cobertura $k = 2$. La incertidumbre de medida estándar es, por tanto:

$$u = 5 \mu\text{S}/\text{cm}$$

Medición de la conductividad del MRC (κ_{Ms}) y la disolución problema (κ_{Mx})

La conductividad medida tiene dos fuentes relevantes de incertidumbre de medida:

1. Repetibilidad. La repetibilidad proviene de mediciones independientes del mismo MRC y de la muestra original).
2. Resolución del instrumento. La resolución del instrumento es una característica especificada por el fabricante. Ésta es típicamente $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Si asumimos una distribución rectangular para este componente la incertidumbre de medida asociada a la resolución es $0.1/\sqrt{3} = 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Evaluación de la incertidumbre de medida combinada

El valor de conductividad de la disolución problema κ_x es:

$$\kappa_x = \kappa_{Mx} \cdot \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}}$$

Para una expresión como la anterior debemos emplear la ley de propagación de incertidumbre de medida:

$$u^2(\kappa_x) = \left[\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_{Mx}} \cdot u(\kappa_{Mx}) \right]^2 + \left[\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_s} \cdot u(\kappa_s) \right]^2 + \left[\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_{Ms}} \cdot u(\kappa_{Ms}) \right]^2$$

Los coeficientes de sensibilidad para cada uno de los términos en la ecuación anterior son:

$$\frac{\delta \kappa_x}{\delta \kappa_{Mx}} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}}$$

$$\frac{\delta \kappa_x}{\delta \kappa_s} = \frac{\kappa_{Mx}}{\kappa_{Ms}}$$

$$\frac{\delta \kappa_x}{\delta \kappa_{Ms}} = \kappa_{Mx} \cdot \frac{\kappa_s}{(\kappa_{Ms})^2}$$

Los valores de los parámetros en las ecuaciones anteriores, sus incertidumbres de medida combinadas y distribución de probabilidad están resumidos en la Tabla 1.

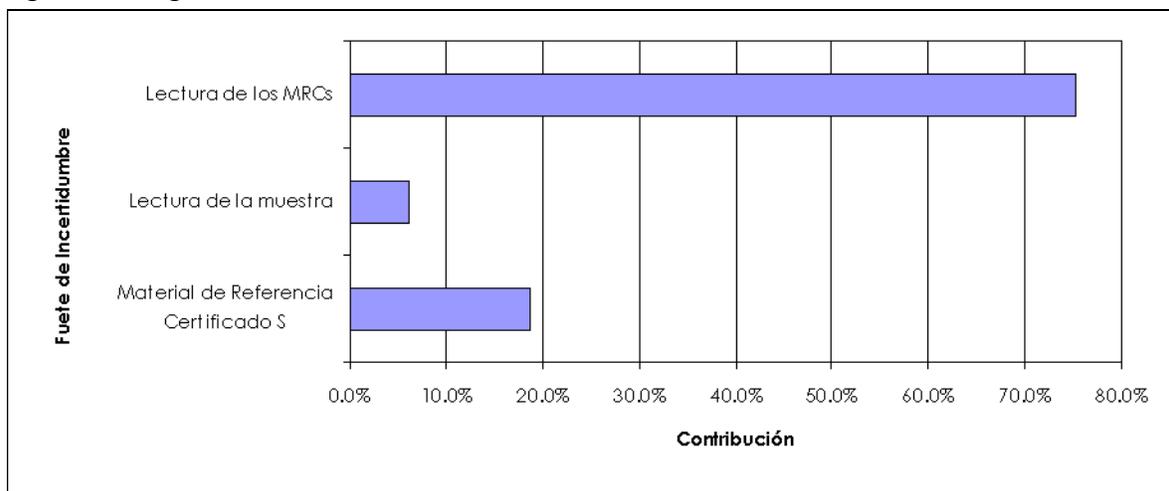
Es instructivo examinar las contribuciones relativas de los diferentes parámetros. Estas contribuciones pueden ser fácilmente visualizadas usando una gráfica. La Figura 1 muestra los valores calculados $u(\kappa, x_i)$ de la Tabla 1.

En este ejemplo, la incertidumbre de medida del MRC es la mayor contribución. Así mismo, como puede verse en la tabla, la repetibilidad en esas lecturas tiene un peso mucho mayor que la resolución del instrumento. En conclusión, para este caso, una disminución en la incertidumbre de medida del MRC tendría resultados notables en la incertidumbre de medida combinada total.

Tabla 1. Medición de conductividad, tabla de contribución de incertidumbres de medida

Fuente de Incertidumbre	Valor	Unidades	Incertidumbre original	Distribución	Incertidumbre estándar	Coefficiente de sensibilidad	Contribución
Material de Referencia Certificado S	1413.0	Ms/cm	5	Normal, k=2	2.5	0.7076	3.13
Lectura de la muestra	1000.0	Ms/cm		Normal, k=2	1.00	0.9998	1.00
Repetibilidad de la lectura de la muestra		Ms/cm	1.00	Normal, k=1	1.00		
Resolución del Inst.		Ms/cm	0.1	Rectangular	0.06		
Lectura de los MRCs	1413.3	Ms/cm		Normal, k=2	5.00	0.7074	12.51
Repetibilidad de la lectura del MRC		Ms/cm	1.00	Normal, k=1	1.00		
Resolución del Inst.		Ms/cm	0.1	Rectangular	0.06		
Suma Cuadrática							16.64

Figura 1. Diagrama de Pareto de contribuciones de incertidumbre de medida.



ANEXO 6 BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

A continuación se enlistan algunas de las buenas prácticas de laboratorio para la medición de Conductividad electrolítica:

- Limpieza del material.
- Confirmación metrológica del material volumétrico, si aplica.
- Seleccionar reactivos adecuados, considerando su pureza y manejo de los mismos.
- Usar Materiales de Referencia Certificados.
- Asegurarse que la muestra ocupe la totalidad del volumen de la celda, de tal forma que quede cubierto el orificio de la misma.
- Eliminar las burbujas que pudiese haber en la parte interna de la celda donde se encuentran los electrodos, mediante una agitación leve de la celda.
- Enjuagar la celda entre una medición y otra.
- Minimizar el error por paralaje (en instrumentos analógicos).
- Registrar la temperatura de las muestras y MRC.
- Verificar la integridad física del material empleado.
- Etiquetar soluciones.
- Utilizar MRC vigentes y desechar el MRC caduco.
- Verificar que la celda antes de llevar acabo las mediciones este completamente seca o enjuagarla abundantemente con la muestra.

Registrar las actividades.

IDENTIFICACIÓN DE CAMBIOS

INCISO	PÁGINA	CAMBIO(S)
6	17	Se modificó el término “carta de trazabilidad” por “documentación de la trazabilidad”
Anexo 2	25	Se actualizaron las definiciones
10	23	Se actualizaron las referencias
Observaciones:		