

# **Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente**

**México, noviembre 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 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.

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 de las mismas. Los que ejercitan la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios, así como los que realizan la práctica rutinaria de los servicios acreditados de calibración y ensayo, encontrarán en las Guías una referencia técnica de apoyo para el aseguramiento de las mediciones.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad 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.
Rubén Álvarez Tapia	Laboratorio SAS
Ma. Del Rocío Arvizú Torres	CENAM
Silvia Becerril Santa Cruz	Auber y Asociados, S.A. de C.V.
Rocío E. Cortés Colín	
Eva E. Espinosa Salas	PEMEX - Refinación
René Frías García	Laboratorio de Calidad Química Veracruzana
Rosalba Hernández Rivera	CIDESI
David Correa Jara	entidad mexicana de acreditación, a.c.
Velina Lara Manzano	CENAM
Miriam E. Montante L.	CFPPNL Laboratorio Central Regional de Monterrey
Lucía M. Muraira Martínez	CFPPNL Laboratorio Central Regional de Monterrey
Omar Pérez Mayorga	Laboratorio de Calidad Química Veracruzana
Carlos Rangel Herrera	entidad mexicana de acreditación, a.c.
David Correa Jara	entidad mexicana de acreditación, a.c.
Alfredo Marcos Tapia Hernández	
Juan Ignacio Ustarán Cervantes	Laboratorios ABC, Química, Investigación y Análisis, S.A. de C.V.

## ÍNDICE

PRESENTACIÓN .....	2
GRUPO DE TRABAJO .....	4
1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA .....	6
2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA .....	7
3. MENSURANDO .....	9
4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN .....	11
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS .....	13
6. TRAZABILIDAD METROLÓGICA .....	17
7. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA .....	20
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....	23
9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN .....	25
10. REFERENCIAS .....	26
ANEXO 1 DOCUMENTACIÓN DE TRAZABILIDAD METROLÓGICA E INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO (PRUEBA) QUE SE SOLICITA ACREDITAR MÁS COMÚNMENTE .....	27
ANEXO 2 GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	28
ANEXO 3 EJEMPLO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA DE UNA BALANZA ANALÍTICA .....	39
ANEXO 4 EJEMPLOS DE CALIFICACIÓN DE EQUIPO DE INSTRUMENTOS .....	44
ANEXO 5 EJEMPLO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MEDIDA PARA MEDICIÓN DE CU POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON FLAMA .....	52
ANEXO 6 BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO .....	64
ANEXO 7 INFORMACIÓN ADICIONAL SOBRE LAS TÉCNICAS DE ICP-AES Y EAA .....	67

## 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 en la aplicación de la técnica de medición de espectrometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, para lograr medidas con incertidumbre de medida y trazabilidad metrológica confiables.

La “Guía Técnica sobre Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Químicas que emplean las técnicas de Espectrofotometría de Absorción Atómica y de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente” 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 los criterios técnicos de esta Guía específica, servirán de apoyo en la aplicación de la norma NMX-17025-IMNC-2006 [2]. La consistencia de esta Guía con esta norma y con los demás documentos de referencia, apoyará a conseguir el propósito de asegurar la confiabilidad de la evaluación de la conformidad por parte de los laboratorios de ensayo que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, 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 es aplicable para las técnicas de medición de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), las cuales se describen a continuación.

### **2.1. Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)**

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica de medición de magnitudes químicas [9] de elementos químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio es la medición de la radiación absorbida característica del elemento químico a medir, la medición se realiza al hacer incidir, sobre el elemento químico, una radiación proveniente de una fuente independiente de luz monocromática específica para el elemento a medir, la radiación absorbida se determina por diferencia, entre la radiación incidente y la transmitida.

El cálculo de la medición de concentración de masa se basa en la Ley de Lambert y Beer:

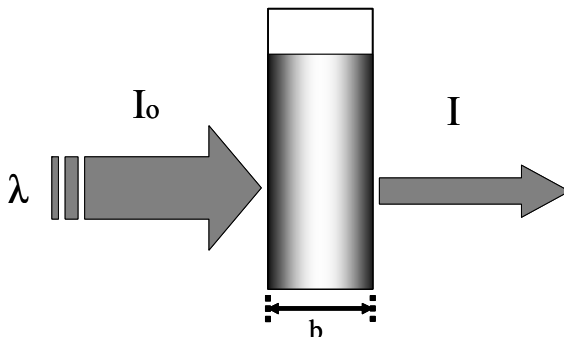


Figura 1. Ejemplo: celda con una longitud  $b$ , que contiene la muestra absorbente con concentración de masa  $\gamma$  y de la especie que absorbe, donde se hace incidir la radiación de longitud de onda  $\lambda$ , con intensidad  $I_0$ , para obtener en la salida la radiación transmitida  $I$ .

En base a la Ley de Lambert y Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de masa de la(s) especie(s) que absorbe(n) para un conjunto de condiciones instrumentales establecidas. A continuación se muestran las expresiones matemáticas usuales de la Ley de Lambert y Beer:

$$\alpha = aby \quad \text{y} \quad \alpha = \log(I_0/I)$$

Donde:

- $\alpha$  Absorbancia del elemento químico a medir
- $a$  Coeficiente de absortividad
- $b$  Longitud del paso óptico
- $\gamma$  Concentración de masa de la especie que absorbe
- $I_0$  Radiación incidente
- $I$  Radiación transmitida

Ver anexo 7 para información adicional sobre la técnica de medición.

## 2.2. Espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

ICP-AES es una técnica de medición que utiliza el espectro emitido por los átomos libres o iones generados dentro de la fuente como un plasma acoplado inductivamente para la medición de magnitudes químicas [9] de elementos químicos.

Es importante considerar que:



- La energía necesaria para que un electrón abandone un átomo es conocida como energía de ionización y es específica para cada elemento químico.
- Cuando un electrón se mueve de un nivel de energía a otro dentro del átomo, se produce la emisión de un fotón con energía E.
- Los átomos de un elemento emiten una línea espectral característica.
- La longitud de onda ( $\lambda$ ) de una línea espectral es inversamente proporcional a la diferencia de energía que hay entre los niveles iniciales y finales involucrados en la transición de un electrón de un nivel energético a otro (ecuación de Planck)

$$E = hc/\lambda$$

Donde:

E	Diferencia de energía entre los dos niveles
h	Constante de Plank
$\lambda$	Longitud de onda
c	Velocidad de la luz

- Los espectrofotómetros separan, ordenan y registran la longitud de onda de cada elemento químico a medir.
- Bajo condiciones idénticas en dos muestras idénticas la intensidad de luz emitida de una longitud de onda es proporcional a la concentración de masa.

Otro aspecto importante de esta técnica de medición es que el intervalo lineal es de varias órdenes de magnitud, normalmente 3 ó 4, al contrario de EAAF donde normalmente es de 1 a 2 órdenes de magnitud máximo.

Ver Anexo 7 para información adicional sobre la técnica de medición.

### 3. MENSURANDO

Un ejemplo de mensurando que puede ser medido a través de las técnicas de medición de EAA e ICP-AES se describe en la Tabla de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas, Anexo 1.

Los evaluadores deben solicitar a los laboratorios la identificación clara y precisa del (los) mensurando(s) sujeto(s) 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 de ensayo, 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.

Ejemplo:

X mg/L (Y lbs/1000 barriles)

Para mayor información ver el capítulo I y los artículos 5 y 6 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización 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 EAA e ICP-AES, solicitando la documentación que proporcione evidencia de la determinación del intervalo de trabajo de los métodos de medición por parte del laboratorio, el intervalo de trabajo debe estar basado en la en la validación del método 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.

Por ejemplo, si el límite máximo permisible de Pb en agua potable es de 0.01 mg/L, el intervalo de trabajo ideal es de 0.002 a 0.05 mg/L.

### **3.2. Incertidumbre de medida**

Los evaluadores deben verificar la estimación de incertidumbre de medida de los métodos de medición que emplean las técnicas de EAA e ICP-AES, solicitando la documentación que proporcione evidencia de la estimación de incertidumbre de medida por parte del laboratorio, 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 [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 al capítulo 4 inciso 4.2.3 de las Políticas Referentes a la Trazabilidad e Incertidumbre 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.

#### **4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN**

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

##### **4.1. Sistema de medida**

El evaluador debe solicitar una descripción suficiente de los elementos del sistema de medición que emplean las técnicas de EAA e ICP-AES que influyan sobre la trazabilidad metrológica y el valor de la incertidumbre de medida.

Ejemplo de elementos del sistema de medición de plomo en agua residual:

- Balanza analítica calibrada
- Material volumétrico verificado
- Materiales de referencia certificados (MRC)
- EAAF
- Ácido nítrico ultra puro (UP)

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).

##### **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.

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 cuando se emplea la técnica de espectrofotometría de absorción atómica y espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado individualmente son:

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

1. Balanza
2. Material volumétrico

Etapa de Preparación de la muestra:

3. Temperatura en digestiones abiertas, en la medición de elementos volátiles
4. Calidad de reactivos, en bajos niveles de concentración de masa
5. Método de digestión y/o extracción
6. Material volumétrico

Etapa de medición:

7. MRC
8. Controles de calidad en caso aplicable (blancos, muestras de control de calidad, duplicadas, adicionadas, etc.).
9. Curva de calibración (material volumétrico, algoritmo empleado en la calibración)
10. Confirmación metrológica de balanzas y demás instrumentos en donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).
11. Calificación de equipos e instrumentos de medición analítica (CEIMA) donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía)

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).

El evaluador debe solicitar evidencia de cómo el laboratorio realiza la evaluación de los blancos de reactivos para determinar si se deben restar de los valores de las muestras o se deben utilizar como criterios de aceptación y rechazo de los lotes analíticos. Dicha interpretación depende del método de ensayo que se utilice y debe estar fundamentado en dicho método o si no está explícito en el método, no se deben restar los blancos de reactivos.

#### 4.4. Competencia técnica del analista

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

El evaluador debe solicitar al laboratorio 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, para demostrar la competencia técnica del analista, se aplica el siguiente criterio de aceptación: para recuperación, una variación máxima de  $(100 \pm 20)$  % y para repetibilidad un máximo de 20 % DSR (desviación relativa estándar) para muestras sintéticas que tengan una concentración de masa localizada en la sección media del intervalo de trabajo del método de medición.

### 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 estas características metrológicas y 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 [2], 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. El proceso de CEIMA se debe aplicar a todos los instrumentos de medición analítica.

### **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.

Ver definiciones correspondientes a la confirmación metrológica en el Glosario de Términos (Anexo 2).

El evaluador debe solicitar la documentación que contenga los requisitos metrológicos del cliente (RMC) considerados en el proceso de CM.

Ejemplo de 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 de documentos que contengan CMEM:

Certificado de calibración, Informe de calibración.

El 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.

Él 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 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 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 CEIMA con tablas de parámetros básicos por etapas de calificación (CEIMA) de un EAA y para un ICP-AES.

El evaluador debe solicitar que los registros del CEIMA se encuentren documentados de acuerdo a las características metrológicas del equipo, ver ejemplos del Anexo 4.1 y 4.2.

Adicionalmente el evaluador debe solicitar evidencia de recalificación del equipo en los siguientes casos:

- Cambio de localización del equipo.
- Interrupción prolongada de los servicios que pueda poner en duda la estabilidad del desempeño del equipo o su calibración.
- Mantenimiento mayor con cambio de partes que afecten la medición (lámparas, nebulizadores, ajuste de longitud de onda, detector, entre otros).
- Modificación de diseño.
- Cambio de uso que afecte la medición.

Por ejemplo, si se tenía el EAA calificado en un intervalo de longitud de onda para ciertos elementos químicos y actualmente lo emplea para otros elementos químicos que son medidos en otro intervalo de longitud de onda, cambio de niveles de composición próxima a niveles traza (de mg/L a µg/L).

En el caso de los siguientes componentes de los sistemas de medición que emplean las técnicas que se incluyen en esta Guía, el laboratorio debe seguir el siguiente lineamiento:

- Para los espectrofotómetros de absorción atómica y sus accesorios, espectrómetros de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y sus sistemas de introducción de muestras, deben seguir los lineamientos del CEIMA [7].

### **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 y mantenerse bajo control.

## **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 diseminación 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. (Documentar la trazabilidad metrológica donde se evidencie la utilización de MRC trazables al SI)
- d. El valor de la incertidumbre de medida en cada comparación. (La documentación de la 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 comparación.

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.

Por ejemplo en el caso de Pb y Cd en cerámica vidriada, se debe tener trazabilidad metrológica de las magnitudes de volumen y concentración de masa de Pb y Cd, mediante la calibración de la balanza y del material volumétrico por laboratorios acreditados y la utilización de MRC para cuantificar (curvas de calibración).

Adicionalmente, se debe 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 evaluador debe solicitar que los Materiales de Referencia Certificados utilizados para la medición de elementos químicos con las técnicas de EAA e ICP-AES proporcionen trazabilidad metrológica a patrones nacionales certificados 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 de la ema [11].

Es importante mencionar que la mayoría de los elementos químicos incluidos en éstas técnicas de medición, que están sancionados por la normatividad nacional para la evaluación de la conformidad de dichas normas, se encuentran disponibles en el CENAM, por lo que los evaluadores deben asegurarse que los laboratorios de ensayo utilicen según se especifica en la Política de Trazabilidad de la ema [11] (Se recomienda consultar la disponibilidad de MRC en CENAM en [www.cenam.mx](http://www.cenam.mx)).

Los evaluadores deben solicitar, donde aplique, lo establecido en la Tabla de Ejemplo de Trazabilidad Metrológica de las Mediciones Analíticas (Anexo 1) donde se muestran las

formas prácticas de trazabilidad metrológica y se indican los instrumentos y equipos de medición que requieran calibración externa, CM o CEIMA, y las características de los materiales de referencia, que emplean las técnicas de EAA e ICP - AES.

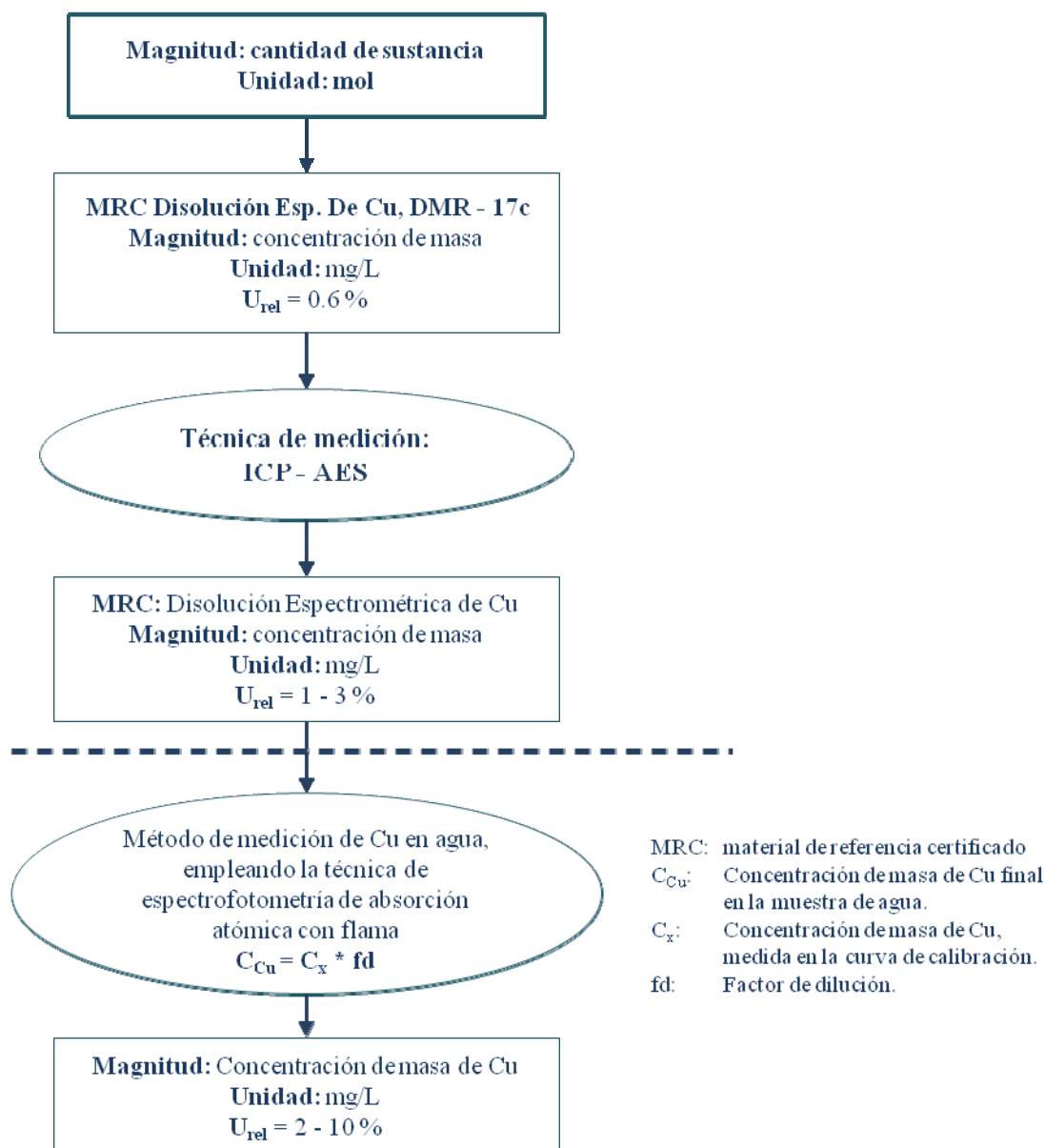
El grupo evaluador debe revisar los mecanismos que el laboratorio tiene para mantener la trazabilidad metrológica, como el uso de patrones, con los propósitos de:

- 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 re calibración 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 certificados 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 demostración de la documentación de la trazabilidad metrológica, puede ser, pero no se limita, 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 los rectángulos: los MRC, la magnitud, mensurandos, las unidades, la incertidumbre de medida y en los óvalos: los métodos de medición ó técnica empleada y modelo matemático), las referencias a las calibraciones, y la identificación del organismo responsable de cada calibración, 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 LA DOCUMENTACIÓN DE LA TRAZABILIDAD, MEDIANTE UNA CARTA DE TRAZABILIDAD PARA LA MEDICIÓN DE Cu EN AGUA.



### 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 una o varias 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.
- Una nota de advertencia sobre el propósito único de ilustración de la tabla presentada y sobre la obligación de cada laboratorio a realizar sus propias pruebas y consideraciones sobre la estimación de la incertidumbre de medida.

De acuerdo con la Política de Trazabilidad [11] e Incertidumbre [12] de la ema, para mediciones analíticas, el laboratorio debe aplicar alguna de las siguientes opciones:

- a) Estimar la incertidumbre de medida con base al punto 4.2.1 considerando las magnitudes de entrada del modelo matemático, cuando el resultado de la medición empleado la técnica de EAA e ICP - AES es generado a partir de un proceso de medición directa.

Ejemplo:

Plomo en agua potable según la norma NMX-AA-051-SCFI-2001

- b) Estimar la incertidumbre de medida con base a lo establecido en el punto 4.2.2. cuando el mensurando depende del método de ensayo (prueba), es decir, la medición es posterior a una serie de etapas complejas de tratamiento de la muestra.

Ejemplos:

Plomo total en suelos, según la norma NMX-AA-051-SCFI-2001

Cadmio y Plomo en artículos de cerámica vidriada según la norma NOM-010-SSA1-1994

El evaluador debe revisar cómo el laboratorio determina sus principales fuentes de incertidumbre de medida, algunas están señaladas en la Tabla 1, 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 en la medición de cobre en una solución de alta concentración de masa.

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

**Tabla 1**

Etapa operativa	Fuentes de incertidumbre de medida	Magnitudes involucradas
1. Submuestreo	Toma de muestra	Volumen y/o Masa
2. Método de preparación de la muestra	Secado, digestión, diluciones	Masa Volumen Concentración de masa
3. Calibración Analítica (Trazabilidad metrológica)	MRC, pureza de los reactivos, diluciones involucradas, algoritmo de procesamiento de datos	Volumen y/o masa, concentración de masa del MRC
4. Medición	Repetibilidad y reproducibilidad	Concentración de masa

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 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 [8].

Los parámetros recomendados para la validación de un método de ensayo (prueba) que incluye mediciones analíticas por espectrometría de EAAF e ICP - AES 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 incluidos en esta guía los parámetros para realizar una validación completa son los siguientes:

1. Recuperación
2. Límite de detección
3. Límite de cuantificación
4. Intervalo de trabajo
5. Reproducibilidad
6. Repetibilidad
7. Sesgo (En algunos casos evaluado a partir de la recuperación)
8. Incertidumbre de medida (de acuerdo al punto 7 de esta guía)

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 Medida [12] de la ema, 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.

Nota: En el caso descrito en la sección 7 de incertidumbre de medida inciso b se asume que el sesgo asociado al método de medición es cero.

En la tabla 2 de resumen los requisitos que el evaluador deberá solicitar respecto a la validación de los métodos de ensayo a acreditar

SITUACIÓN	CONFIRMACIÓN DEL MÉTODO O VALIDACIÓN DEL MÉTODO
Desarrollo de un método para un problema en particular	Validación
Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular	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
Establecer un método con diferente instrumentación	Confirmación del método
Establecer un método con diferentes operadores	Confirmación del método

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:
  - Límite de detección
  - Límite de cuantificación
  - Reproducibilidad
  - Sesgo (En algunos casos es evaluado a partir de la Recuperación)
  - Incertidumbre de medida
  - Intervalo lineal y de trabajo
- Para el caso donde las mediciones de elementos químicos sean a niveles de concentración de masa altos, no es requisito indispensable la determinación del límite de detección ni del límite de cuantificación.



- Para el caso donde las mediciones elementales sean en matriz compleja, se debe solicitar la recuperación.

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 siguen en su operación 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, 2<sup>nd</sup> Edition, 2000.
- [5] CNM-MRD-PT-008, Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio, 2<sup>nd</sup> Edición, 5<sup>a</sup> 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] Cvitaš T., Quantities describing compositions of mixtures, Metrologia, 1996, 33, 35-39
- [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 e incertidumbre de medida de los métodos de ensayo (prueba) que se solicita acreditar más comúnmente.

No (1)	NOMBRE DE LA PRUEBA (2)	SUBCOMITÉ (3)	MATRIZ (4)	MENSURANDO			REFERENCIA		TÉCNICA DE MEDICIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANALITO, COMPUESTO O PARÁMETRO (5)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	Metales en alimentos	alimentos	agua potable, agua purificada y alimentos	plomo	concentración de masa o fracción de masa	mg/L o mg/kg	NOM-117-SSA1-1994		Espectrofotometría de absorción atómica con flama
					volumen	L			volumetría
					volumen	L			volumetría
					masa	g			gravimetría

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcomité
- (4) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, etc.
- (5) Nombre del analito o compuesto.
- (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 (12)	VALIDACIÓN DE MÉTODO DE MEDICIÓN (13)	CEIMA / CONFIRMACIÓN METROLÓGICA (14)	TRAZABILIDAD METROLÓGICA (15)			ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA (16)	OBSERVACIONES
				MRC O PATRÓN DE REFERENCIA	MÉTODO DE REFERENCIA	INSTRUMENTO		
Espectrofotómetro de absorción atómica, balanza, pipetas, matraces, materiales de referencia certificados, reactivos		si	CEIMA	Si			Si	la trazabilidad metrológica la da el MRC
	Pipeta volumétrica		CM				Si	
	Matraz volumétrico		CM				Si	
	Balanza		CM				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 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, dígase 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 re calibración, 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.

*Limite de Detección:* Valor medido, obtenido mediante un procedimiento de medida dado, con una probabilidad  $\beta$  de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, dada una probabilidad  $\alpha$  de declarar erróneamente su presencia. [1]

Nota 1: La IUPAC recomienda por defecto los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  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:

$$x_L = x_{bl} + k s_{bl}$$

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 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.

*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 trazabilidad metrológica 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).

Ejemplo:

El efecto Doppler en la medición de velocidad, el efecto Raman en la medición del número de onda de vibraciones moleculares.

*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: Los diferentes sistemas de medición pueden utilizar diferentes procedimientos de medida.

Nota 2: En la práctica, conviene que toda especificación relativa a las condiciones incluya las condiciones que varían y las que no.

*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 ésto, requiere medir con una con una resolución de 0.01 mg, 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  $\leq 0.025$  mg, linealidad  $\leq 0.1$  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 (C).

*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 (E).

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 (E)

*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**

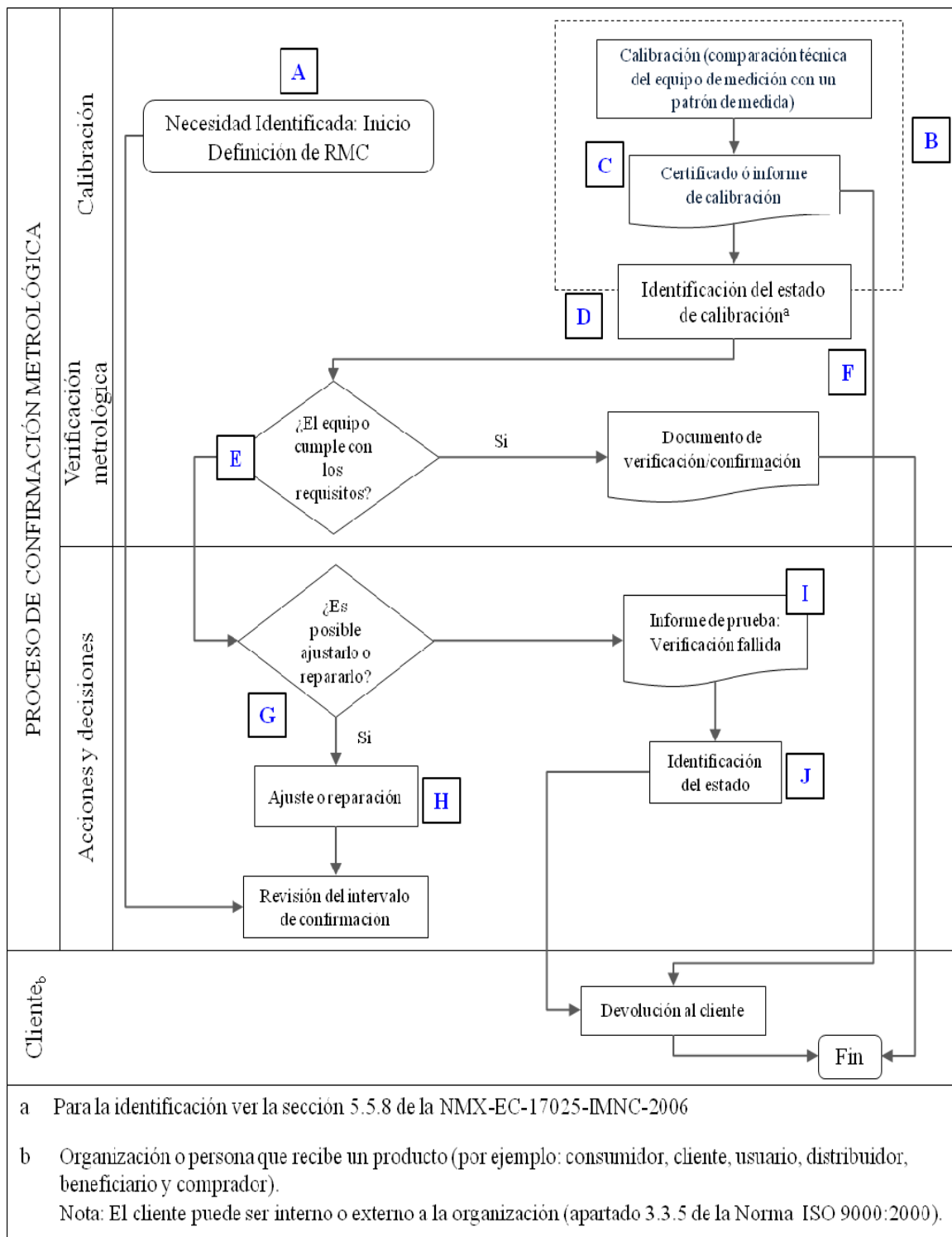
Se comparan las CMEM y los RMC (E).

Tabla 6

	RMC	CMEM	Verificación metrológica
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200) g	Cumple
Incertidumbre	$\leq 0.000\ 40$ g	Máximo 0.000 15 g	Cumple
Repetibilidad	$\leq 0.000\ 03$ 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 EJEMPLOS DE CALIFICACIÓN DE EQUIPO DE INSTRUMENTOS

### 4.1 Espectrofotómetro de absorción atómica de flama

**Propósito de uso:** Para la medición de metales en agua residual (NMX aplicables a la NOM-002-SEMARNAT-1996) y método de prueba para la determinación de Cd, As, Pb, Sb, Cu, Fe, Zn y Hg en alimentos agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica (NOM-117-SSA1-1994).

Especificación funcional	Calificación de equipo EAAF			
	CD	CI	CO	C de D
Intervalo de longitud de onda 193 a 770 nm	•	•	•	
Exactitud de la longitud de onda En la región del UV: 0.2 nm En la región visible: 0.4 nm	•	•	•	
Resolución Empleando lámpara de Mn 3 picos definidos 30 % (primer valle / base del primer pico)	•		•	
Estabilidad de la línea base Empleando Disolución de Cu de 4 mg/L La desviación estándar no debe exceder una absorbancia ( $\alpha$ ) de 0.0025	•		•	
Concentración característica, en base a Disolución de Cu de 4 mg/L Absorbancia $\alpha$ de (0.077 $\pm$ 0.015)	•	•	•	•
Velocidad de nebulización 4 a 5 mL/min	•	•	•	•
Sensibilidad: Límite de detección En base Cu de 0.02 mg/L	•	•	•	
Tipos de lámparas Fuente de radiación (Energía)	•	•		•
Gases: Acetileno 12 a 14 psi N <sub>2</sub> O 50 psi Aire 50 psi	•	•		•
Sistema de extracción: Velocidad de extracción: 7 a 9 m/s	•	•	•	
Instalación eléctrica 105 a 125 V Mín. 4 A	•	•	•	

Nota: Este es un ejemplo de CEIMA para un modelo de instrumento y configuración específica. Cada fabricante de acuerdo con el usuario debe establecer las especificaciones funcionales para el uso propuesto del instrumento.

## Ejemplo de calificación de diseños:

Configuración del Instrumento de Medición		Especificación Funcional	Especificación del Proveedor Seleccionado	Calificación del diseño
Monocromador: Czerny - Turner  Detector: Fotomultiplicador	Intervalo de trabajo de longitud de onda: 190 a 800 nm con una longitud focal de 708 mm	Intervalo de longitud de onda: 193 a 770 nm	190 a 800 nm	Cumple
		Exactitud de la longitud de onda En la región del UV: 0.2 nm En la región Visible: 0.4 nm	Empleando lámpara de Hg  En la región de UV: 0.2 nm En la región Visible: 0.4 nm	Cumple
	Dispersión lineal recíproca 0.65 nm/mm para el intervalo UV 1.3 nm/min para el intervalo visible Abertura espectral en el intervalo UV (0.03, 0.07, 0.2, 0.7 y 2.0 nm) y para el visible (0.06, 0.14, 0.4, 1.4 y 4.0 nm)	Resolución Empleando lámpara de Mn 3 picos definidos 30 % (primer valle / base del primer pico)	Resolución no especificada	Evaluar en el laboratorio con el proveedor
	Líneas en el intervalo UV 2880 líneas / nm en el intervalo UV 2880 líneas / nm en un área de 84 x 84 encendiendo a 210 nm. En el intervalo visible 1440 líneas / nm en área de 84 x 84 nm, encendiendo a 580 nm	Estabilidad de la línea base, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ), con flama apagada y lámpara de Cu: En un periodo de 15 min $s_{\alpha} \leq 0.0015$ En un periodo de 2 h $s_{\alpha} \leq 0.0025$	Estabilidad en la línea base, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ) con flama apagada y lámpara de Cu: En un periodo de 15 min $s_{\alpha} \leq 0.0015$ En un periodo de 2 h $s_{\alpha} \leq 0.0025$	Cumple
Sistema de introducción de muestra	Nebulizador de acero inoxidable	Velocidad de nebulización 4 a 5 mL/min	Velocidad de nebulización 4 a 5 mL/min	Cumple
	Control de gases automático	Control de Gases: Automático Acetileno Máx. 14 psi N20 50 psi Aire 50 psi	Control de gases: automático Acetileno 12 a 14 psi N20 44 a 58 psi Aire 44 A 58 PSI	Cumple
	Sistema completo de introducción de muestra, monocromador, detector	Estabilidad de la línea base, en términos de la absorbancia ( $\alpha$ ), con disolución blanco y lámpara de Cu: En un periodo de 15 min $s_{\alpha} \leq 0.002$ En un periodo de 2 h $s_{\alpha} \leq 0.0035$	Estabilidad de la línea base, en términos de la absorbancia ( $\alpha$ ), con disolución blanco lámpara de Cu: En un periodo de 15 min $s_{\alpha} \leq 0.002$ En un periodo de 2 h $s_{\alpha} \leq 0.0035$	Cumple
Sistema de extracción de gas y vapores	Campana de extracción de acero inoxidable y motoventilador de PVC	Velocidad de extracción: 7 a 9 m/s	Velocidad de extracción: 7 a 8 m/s	Cumple
Fuente de radiación	Lámparas de Cátodo Hueco	25 Lámparas Cu, Cd, Al, Zn, Pb, Ni, Na, Ca, K, Mg, ...	26 Lámparas Cu, Cd, Al, Zn, Pb, Ni, Na, Ca, K, Mg, ...	Cumple
Todo el sistema	En base a disolución de Cu y disolución blanco de reactivo	Sensibilidad: Límite de detección En base Cu de 0.02 mg/L Concentración, característica en base a: Disol. De Cu de 4 mg/L, en términos de la absorbancia ( $\alpha$ ): 0.077 $\pm$ 0.015	Límite de detección En base Cu de 0.003 mg/L	Cumple
		Disol. De Cu de 4 mg/L, en términos de la absorbancia ( $\alpha$ ): 0.077 $\pm$ 0.015	En base a: Disol. De Cu de 4 mg/L, absorbancia ( $\alpha$ ) de 0.077 $\pm$ 0.015	Cumple
Instalación eléctrica	Instalación del laboratorio	Instalación eléctrica 105 a 125 V mín. 4 A	Instalación eléctrica 115 $\pm$ 10 V 4 A	Cumple

## Notas:

- Absorbancia ( $\alpha$ ), es una magnitud de dimensión uno. Este tipo de magnitudes es considerada cuando su definición involucra, ya sea dividir un tipo de magnitud por otra del mismo tipo, tal como fracción, cocientes, eficiencias y tipos de magnitudes relativas o una división ó

multiplicación de un tipo de magnitud convencional de base cuyos exponentes reducen a cero su dimensión tal como un número característico. Dybkaer R. Metrología, 41 (2004) 69-73.

- Las especificaciones funcionales en celdas con líneas punteadas dependen de la configuración descrita en las celdas que contienen líneas punteadas.

Ejemplo de calificación de instalación:

Especificación Funcional	Resultado	Calificación de Instalación
Intervalo de longitud de onda 19 a 77 nm		
Exactitud de la longitud de onda Empleando lámpara de Hg En la región del UV: 0.2 nm En la región Visible: 0.4 nm		
Concentración característica empleando una disolución de Cu de 4 mg/L, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ) de $0.077 \pm 0.015$		
Velocidad de nebulización 4 a 5 mL/min		
Sensibilidad: Límite de detección En base Cu de 0.02 mg/L		
Gases: Acetileno 12 a 14 psi N <sub>2</sub> O 50 psi Aire 50 psi		
Sistema de Extracción: Velocidad de extracción: 7 a 8 m/s		
Instalación eléctrica 105 a 125 V Mín. 4 A		
Tipos de Lámparas Fuente de radiación (Energía)	Ver la tabla de control de vida de las lámparas	

Ejemplo de formato para iniciar el registro el control de vida de lámparas:

Control de vida de las lámparas							
Fecha	Elemento	Tipo de lámpara	Número de serio	Longitud de onda nm	Ancho de banda espectral nm	corriente aplicada mA	energía

Ejemplo de calificación de operación:

Especificación Operacional		Resultado	Calificación de operación
Intervalo y exactitud de longitud de onda	0.2 nm intervalo ultravioleta	253.895	
		296.980	
		365.255	
	0.4 nm intervalo visible	404.875	
		436.112	
		546.245	
		577.013	
		579.003	

## Ejemplo de calificación de operación:

Especificación Operacional		Resultado	Calificación de operación
Resolución	3 picos bien definidos y el valor de 30 % entre las dos crestas haciendo la medición del valle a la base.		
Estabilidad de la línea base	En base a lámpara de Cu. La desviación estándar no debe exceder de lo especificado	Flama apagada Corto plazo En un periodo de 15 min, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ), $s_{\alpha} \leq 0.0015$	
		Flama apagada Largo plazo En un periodo de 2 h, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ), $s_{\alpha} \leq 0.0025$	
		Flama encendida, con disolución blanco Corto plazo En un periodo de 15 min, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ), $s_{\alpha} \leq 0.002$	
		Flama encendida, con disolución blanco Largo plazo En un periodo de 2 h, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ), $s_{\alpha} \leq 0.0035$	
Velocidad de nebulización	4 a 5 mL/min		
Concentración característica	En base a disolución de Cu de 4 mg/L ( $0.077 \pm 0.015$ ) $\alpha$		
Límite de detección	En base Cu de 0.02 mg/L		
Sistema de extracción	Velocidad de extracción: 7 a 8 m/s		
Instalación eléctrica	105 a 125 V min 4 A		

## Ejemplo de calificación de desempeño:

Especificación Funcional	Resultado	Calificación de Desempeño
Concentración característica, en base a disolución de Cu de 4 mg/L, en términos de absorbancia ( $\alpha$ ): $0.077 \pm 0.015$		
Velocidad de nebulización 4 a 5 mL/min		
Gases Acetileno 12 a 14 psi N <sub>2</sub> O 50 psi Aire 50 psi		
Tipos de lámparas Fuente de radiación (energía)	Ver la tabla de control de vida de las lámparas	

## Ejemplo de formato para el registro continuo del control de vida de lámparas:

Control de vida de las lámparas							
fecha	elemento	tipo de lámpara	número de serie	longitud de onda nm	ancho de banda espectral nm	corriente aplicada mA	energía

Nota:

- Para las pruebas involucradas en la calificación de desempeño, se recomienda donde aplique, realizar gráficos de cartas de control.

#### 4.2 Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

**Propósito de uso:** Para la medición de metales en agua residual (NMX aplicables a la NOM-002-SEMARNAT-1996) y método de prueba para la determinación de Cd, As, Pb, Cu, Fe, Zn y Hg, en alimentos agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica (NOM-117-SSA1-1994).

Especificación funcional	Calificación de equipo de ICP - AES			
	CD	CI	CO	C de D
Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	•	•	•	•
Exactitud, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	•	•	•	
Sensibilidad, límite de detección (LD) en base a las líneas principales del intervalo de trabajo de $\lambda$ de 180 a 760 nm de 10 $\mu$ g/L	•	•	•	
Deriva, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, en un período de tres horas es de 1 al 3 %	•	•	•	
Resolución de longitud de onda en base a As, Mn, Cu y Ba, $\Delta\lambda = 0.05$ nm	•	•	•	
Ruido del detector, Máx 0.03 cts/s (Cuentas por segundo), con el plasma apagado, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm	•	•	•	
Velocidad de introducción de la muestra, de 1 a 2 mL/min	•		•	•
Linealidad de 30 a 200 órdenes de magnitud	•		•	•
Gases, Argón 80 $\pm$ 5 psi	•	•		•
Sistema de extracción, Velocidad de extracción de 8 - 9 m/s	•	•	•	
Instalación eléctrica 220 $\pm$ 10 V Min 30 A	•	•	•	

Nota: Este es un ejemplo de CEIMA para un modelo de instrumento y configuración especificaciones funcionales para el uso propuesto del instrumento.

Ejemplo de calificación de diseño:				
Configuración del Instrumento de Medición		Especificación funcional	Especificación del proveedor seleccionado	Calificación de Diseño
Sistema óptico	Rejilla de difracción tipo Echelle 60 x 60 mm y prisma de sílica de alta pureza	Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido	Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido	Cumple
	Longitud focal 38 cm			
	Intervalo de longitud de onda 165 a 1000 nm			



## Ejemplo de calificación de diseño:

Configuración del Instrumento de Medición		Especificación funcional	Especificación del proveedor seleccionado	Calificación de Diseño
	Órdenes de magnitud de 30 a 200	(mg/L).	(mg/L). Empleando una disolución y un blanco: Disolución Multielemental acuosa al 5 % HNO <sub>3</sub> + 0.01 Triton X-100: -P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L - Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L	
	Corrector de fondo simultáneo tipo OFF PEAK	Resolución de longitud de onda en base a As, Mn, Cu y Ba, $\Delta\lambda = 0.05$ nm	Resolución de longitud de onda en base a As, Mn, Cu y Ba, $\Delta\lambda = 0.03$ nm	Cumple
	Líneas: 45/MM, con grado de optimización de 63 mm	Linealidad de 30 a 200 órdenes de magnitud	Linealidad de 30 a 200 órdenes de magnitud	Cumple
Detector	Detector de estado sólido simultáneo CID	Deriva, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 180 a 760 nm, en un período de tres horas es de 1 a 3 %	Deriva, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, en un período de tres horas es de 1 a 3 %. Empleando una disolución de P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L y Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L	Cumple
		Ruido del detector, Máx 0.03 cts/s (Cuentas por segundo), con el plasma apagado, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm	Ruido del detector, Máx 0.01 cts/s (cuentas por segundo), con el plasma apagado, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, empleando las líneas principales de P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K, Zn, Cd, Mn, Ba	Cumple
		Sensibilidad, límite de detección (LD) en base a las líneas principales del intervalo de trabajo de $\lambda$ de 180 a 760 nm de 10 $\mu$ g/L	Límite de detección (LD) en base a las líneas principales de $\lambda$ de los elementos: P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K, Zn, Cd, Mn, Ba, empleando la misma calibración de la prueba de capacidad de medición simultánea, se leen 10 disoluciones blanco (10 veces) cada 10 min y los resultados se expresan en concentración de masa (mg/L). Para P, S, As, Tl, Se, Pb, K, Cu el LD es de 10 $\mu$ g/L; para Zn, Cd, Mn y Ba es de 1 $\mu$ g/L	Cumple
Sistema de introducción de muestra	Sistema de nebulización, tipo Meinhard	Velocidad de introducción de muestra de 1 a 2 mL/min	Velocidad de introducción de muestra de 0.5 a 2 mL/min	Cumple
	Cámara ciclónica de cuarzo	Exactitud en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	Exactitud, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	Cumple
	Bomba peristáltica de 8 rollos con alcance de velocidad de 200 rpm			
	Antorcha con operación de: bajo flujo/baja potencia, alto flujo/alta potencia, y tubo central desmontable	Argón 80 $\pm$ 5 psi	Argón 80 $\pm$ 5 psi	Cumple
	Generador de radio frecuencia 40.68 MHz, de autocontrol, autosintonía con cristal controlado			
	Gases, Argón			

**Ejemplo de calificación de diseño:**

Configuración del Instrumento de Medición		Especificación funcional	Especificación del proveedor seleccionado	Calificación de Diseño
Sistema de extracción de gases y vapores	Campana de acero inoxidable	Sistema de extracción Velocidad de extracción: 8 a 9 m/s	Sistema de extracción Velocidad de extracción: 8.4 m <sup>3</sup> /min (300 ft <sup>3</sup> /min)	Cumple
Instalación eléctrica	Instalación del laboratorio	Instalación eléctrica 220 ± 10 V Mín. 30 A	Instalación eléctrica 220 ± 10 V Mín 30 A	Cumple

**Ejemplo de calificación de instalación:**

Especificación funcional	Resultado	Calificación de instalación
Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)		
Exactitud, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)		
Sensibilidad, límite de detección (LD) en base a las líneas principales del intervalo de trabajo de $\lambda$ de 180 a 760 nm de 10 $\mu$ g/L		
Deriva, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, en un periodo de tres horas es de 1 al 3 %		
Resolución de longitud de onda en base a As, Mn, Cu y Ba, $\Delta\lambda = 0.05$ nm		
Ruido del detector, Máx. 0.03 cts/s (Cuentas por segundo), con el plasma apagado, e base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm		
Gases. Argón 80 ± 5 psi		
Sistema de extracción, velocidad de extracción: 8 - 9 m/s		
Instalación eléctrica 220 ± 10 V Mín. 30 A		

**Ejemplo de calificación de operación:**

Especificación funcional	Resultado	Calificación de operación
Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido (mg/L).	Empleando una disolución y un blanco: Disolución multielemental acuosa al 5 % HNO <sub>3</sub> + 0.01 Triton X-100: -P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L -Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L	
Resolución de longitud de onda $\Delta\lambda = 0.03$ nm	en base a As, Mn, Cu, y Ba, $\Delta\lambda = 0.03$ nm	
Deriva, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, en un periodo de tres horas es de 1 al 3 %	Empleando una disolución de P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L Empleando una disolución de Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L	
Ruido del detector, Máx. 0.01 cts/s (cuentas por segundo), con el plasma apagado, en base a intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm	Empleando las líneas principales de P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K, Zn, Cd, Mn, Ba	

## Ejemplo de calificación de operación:

Especificación funcional		Resultado	Calificación de operación
Sensibilidad, límite de detección (LD) en base a las líneas principales del intervalo de trabajo de $\lambda$ de 180 a 760 nm	Para P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K, Zn, Cd, Mn, Ba y empleando la misma calibración de la prueba de capacidad de medición simultánea, se leen 10 disoluciones blanco (10 veces) cada 10 min y los resultados se expresan en concentración de masa (mg/L). -Para P, S, As, Tl, Se, Pb, K, Cu el LD es de 10 $\mu\text{g/L}$ -Para Zn, Cd, Mn, y Ba el LD es de 1 $\mu\text{g/L}$		
Linealidad de 30 a 200 órdenes de magnitud	Intervalo lineal para cada elemento a medir Nota: debe describirse en base a la especificación del proveedor		
Velocidad de introducción de muestra	0.5 a 2 mL/min		
Exactitud, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L) empleando dos disoluciones y un blanco.	Disolución 1, multielemental acuosa al 5 % $\text{HNO}_3$ + 0.01 Triton X-100: -P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L -Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L		
	Disolución 2, multielemental acuosa al 5 % $\text{HNO}_3$ + 0.01 Triton X-100: -P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 1 mg/L -Zn, Cd, Mn, Ba a 0.1 mg/L		

## Ejemplo de calificación de desempeño:

Especificación funcional		Resultado	C de D
Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de $\lambda$ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	Empleando una disolución y un blanco: Disolución Multielemental acuosa al 5 % $\text{HNO}_3$ + 0.01 Triton X-100: -P, S, As, Tl, Se, Pb, Cu, K a 10 mg/L -Zn, Cd, Mn, Ba a 1 mg/L		
Velocidad de introducción de muestra	0.5 a 2 mL/min		
Linealidad de 30 a 200 órdenes de magnitud	Intervalo lineal para cada elemento a medir. Nota: debe describirse en base a la especificación del proveedor		
Gases, Argón	80 $\pm$ 5 psi		

## Nota:

Para las pruebas involucradas en la calificación de desempeño, se recomienda donde aplique realizar gráficos de cartas de control.

## ANEXO 5 EJEMPLO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE MEDIDA PARA MEDICIÓN DE Cu POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON FLAMA

### 1. Objetivo

Estimación de incertidumbre de medida de elementos químicos en concentraciones altas (mg/L), empleando la técnica de espectrometría de absorción atómica con flama (EAAF).

### 2. Alcance

Aplica a la estimación de incertidumbre de medida en las mediciones de concentración de masa de cobre (Cu) de aproximadamente 1000 mg/L en matriz acuosa, empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con flama (EAAF), que involucran en su preparación de muestra al menos dos procesos de dilución.

### 3. Método de medición

El método consiste en medir la concentración de masa de Cu en una dilución acuosa, el proceso de preparación involucra dos diluciones en volumen empleado una disolución de ácido nítrico con una fracción volumen de 0.02 mL/mL, también se prepara un blanco de reactivo el cual debe ser empleado para la corrección correspondiente y una disolución de un Material Referencia Certificado (MRC) de control. Para medir la concentración de masa se realiza una curva de calibración empleando 5 disoluciones a diferente concentración de masa (mg/L) de Cu preparadas a partir de un Material de Referencia Certificado (MRC). El algoritmo es el procedimiento matemático para encontrar el resultado. En este ejemplo se emplea simplemente la curva de calibración que se representa con una línea recta.

### 4. Estimación de incertidumbre de medida

#### 4.1 Modelo Matemático

El cálculo involucrado en la medición de una concentración de masa de cualquier elemento químico, sobre la base del método descrito está dada por:

$$\gamma_{Cu_i} = \gamma_{(x-B)} * fd_1 * fd_2 * fc \quad (1)$$

Donde:

- $\gamma_{Cu_i}$  Concentración de masa del mensurando obtenida a partir de la aplicación de un método de medición.
- $\gamma_{(x-B)}$  Concentración de masa del mensurando obtenida a través de la curva de calibración.
- $fd_n$  Factor de dilución aplicado a la muestra, puede haber tantas diluciones “n” como sean necesarias.

Factor de corrección, éste es empleado sólo cuando el método lo indique.

#### 4.2 Identificación de fuentes de incertidumbre de medida

En el siguiente diagrama se identifican las fuentes de incertidumbre de medida involucradas en la medición de Cu empleando EAAF.

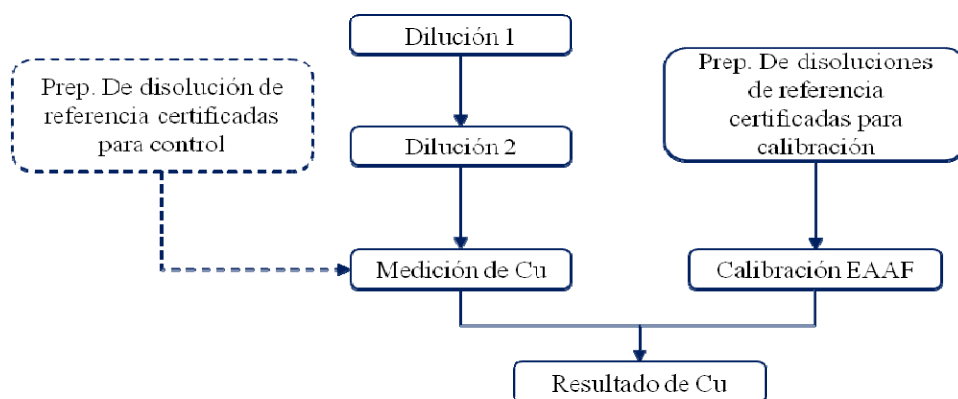


Figura 1. Procedimiento para la medición de Cu empleando EAA

En base al diagrama de la figura 1 y al modelo matemático se elabora el diagrama causa efecto, ver la figura 2.

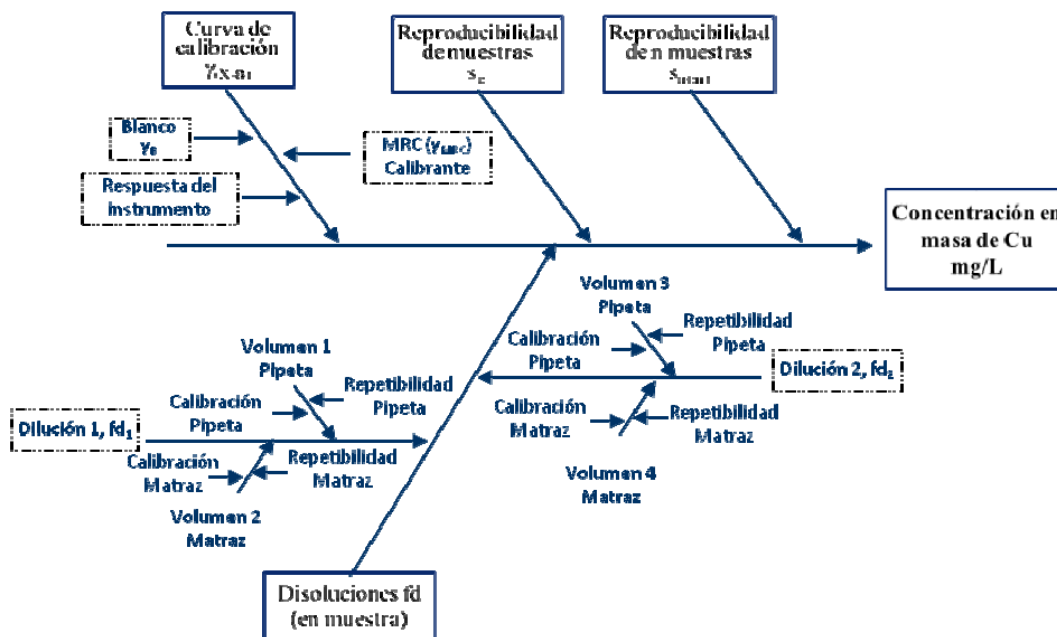


Figura 2. Diagrama causa - efecto para medición de Cu, empleado espectrofotometría de absorción atómica

### 4.3 Estimación de las fuentes de incertidumbre de medida

En esta sección se describe la estimación de las fuentes de incertidumbre de medida que son identificadas durante el proceso de medición. Las fuentes de incertidumbre de medida pueden ser el resultado de datos experimentales o estimarse en base a suposiciones con fundamento científico.

4.3.1 Concentración de masa (mg/L) de Cu medido en el instrumento a través de la curva de calibración  $\gamma_{(X-B)}$ .

Para esta magnitud de entrada se identifican tres fuentes de incertidumbre de medida: a) respuesta del instrumento  $\gamma_{(X)_i}$  (Concentración de masa medido por la curva de calibración), b) el MRC  $\gamma_{MRC}$  y c) valor del blanco  $\gamma_B$ .

a) Se basa en la expresión de la curva de calibración, que es típicamente una línea recta.

$$y = b_1x + b_0 \quad (2)$$

Para la cual despejamos la componente “x” que es la concentración de masa de Cu

$$x = (y - b_0)/b_1 \quad (3)$$

Sustituyendo en términos de concentración de masa,  $\gamma_{(Cu-B)}$  y señal del instrumento  $\alpha$  se obtiene:

$$\gamma_{(x)_i} = \frac{(\alpha - b_0)}{b_1} \quad (4)$$

Donde:

$\gamma_{(x)_i}$	Concentración de masa (mg/L) de Cu, resultado de la curva de calibración
$\alpha$	Lectura observada del instrumento, en este caso la magnitud absorbancia
$b_0$	Ordenada al origen de la curva de calibración
$b_1$	Pendiente de la curva de calibración

La incertidumbre de medida de la concentración de masa debida a la curva de calibración puede calcularse por varios métodos (Ver apéndice E.3 de Eurachem/CITAC Guide Second edition 2000); el que se ejemplificara aquí es la incertidumbre de medida obtenida a partir de los datos en la curva de calibración expresada como una línea recta.

El diseño experimental típico para realizar una curva de calibración con “i” concentración de masa conocidas (disoluciones preparadas a partir de MRC) y “j” repeticiones (lecturas de la señal que proporciona el instrumento, para este caso absorbancia,  $\alpha$ ), con lo que se hace un arreglo  $x_i, y_j (\gamma_i, \alpha_i)$ .

### Curvas de calibración

		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	.....	y <sub>j</sub>
Concentraciones	x <sub>1</sub>				
	x <sub>2</sub>				
	⋮				
	x <sub>i</sub>				x <sub>i</sub> , y <sub>j</sub>

Donde  $n = i * j$

Para este arreglo se realiza la regresión lineal y calculamos  $b_1$  y  $b_0$ .

Con los datos obtenidos se determina la ecuación de la línea recta que representa la curva de calibración. La incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico a medir “ $\gamma$ ”, mediante la respuesta del instrumento “ $\alpha$ ” se calcula como:

$$u_{(\gamma_x)} = \frac{s}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\gamma_{(x)i} - \overline{\gamma_{MRC}})^2}{s_{xx}}} \quad (5)$$

Donde:

- $u_{(\gamma_x)}$  Incertidumbre de medida del mesurando obtenida por el instrumento calibrado
- $s$  Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal
- $b_1$  Pendiente de la línea recta
- $p$  Número de replicas de la muestra estudio
- $n$  Número disoluciones (puntos) empleados en la curva de calibración multiplicando por el número de replicas (lecturas) de cada disolución (punto), total de datos ( $i*j$ ).
- $\gamma_{(x)i}$  Concentración de masa (mg/L) en estudio  
Se recomienda que sea la muestra control cuando se realice la validación del método.
- $\overline{\gamma_{MRC}}$  Promedio de las concentraciones de masa de las disoluciones empleadas en la curva de calibración.
- $s_{xx}$  Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.

La desviación estándar residual  $s$  y la suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas  $s_{xx}$  se calculan a partir de las ecuaciones 6 y 7 respectivamente:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\alpha_j - \bar{\alpha})^2}{n - 2}} \quad (6)$$

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^n (\gamma_j - \bar{\gamma})^2 \quad (7)$$

Donde:

$s$	Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal
$\alpha_j$	Las “j” lecturas observadas correspondientes a $\gamma_{iMRC}$ conocidas con las que se calibro el instrumento.
$\bar{\alpha}$	Las “i” lecturas ajustadas correspondientes a $\gamma_{iMRC}$ conocidas del instrumento en la curva de calibración.
$n$	número total de datos (i*j)
$s_{xx}$	Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas.
$\gamma_i$	Concentración de masa de cada disolución de referencia i(MRC) empleadas en la curva de calibración
$\bar{\gamma}$	Promedio de las concentraciones de masa de las disoluciones de referencias empleadas en cada uno de los puntos de la curva de calibración.

En el caso de que el instrumento no exhiba valores de concentración de masa a través de un programa de computo, cada una de las lecturas  $\alpha_{i,j}$  puede ser transformada a concentración de masa mediante la ecuación (1).

b) Material de referencia certificado (MRC). El valor certificado del material de referencia tiene incertidumbre de medida asociada que debe ser obtenida del certificado del material de referencia.

Del certificado se obtiene la incertidumbre de medida expandida  $U_{exp}$  para obtener la incertidumbre de medida estándar  $u_{MRC}$  se emplea el valor del factor de cobertura  $k$  que indique el certificado del MRC.

$$u_{\gamma_{MRC}} = U_{exp}/k \quad (8)$$

En caso que se realicen un número  $n$  de diluciones, para obtener la concentración de masa requerida del MRC en estudio en la curva de calibración, se debe considerar la incertidumbre de medida de las diluciones correspondientes y combinarse con la incertidumbre de medida estándar del MRC en forma cuadrática relativa con la incertidumbre de medida del MRC; lo anterior en base a la regla 2 indicada en el capítulo 8, Sección 8.2.6 de Eurachem/CITAC Guide second edition 2000. Pueden llegar a usar una o más diluciones, con lo cual se tendrían una o más fuentes de incertidumbre de medida, dependiendo del número  $n$  de diluciones a realizar. Ver ejemplo en la sección 4.3.2 de este



anexo en donde se describe la estimación de incertidumbre de medida en un proceso de dilución (factor de dilución).

$$\gamma_{dil\ MRC_{Cu}} = \gamma_{MRC} * fd_1 * \dots * fd_n \quad (9)$$

Entonces la estimación de incertidumbre de medida relativa final del MRC es estimada por:

$$u_{\gamma_{dil\ MRC_{Cu}}} / \gamma_{dil\ MRC_{Cu}} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{MRC}}}{\gamma_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)^2} \quad (10)$$

c) Incertidumbre de medida debida al valor del blanco. La incertidumbre de medida del valor del blanco sólo es considerada si el método de medición indica que aplica la corrección del valor del blanco en la ecuación de resultado final, de lo contrario este componente no es tomado en cuenta.

Cuando el método indique que aplica la corrección del blanco, entonces aplica la siguiente descripción de estimación de incertidumbre de medida.

Una vez tomada la serie de lecturas del blanco y calculado el valor la magnitud a medir a partir de la curva de calibración, la componente de incertidumbre de medida es estimada por:

$$u_{\gamma_B} = \frac{s_B}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

Donde:

$s_B$  Desviación estándar de las lecturas en concentración de masa de los blancos.  
 $n$  Número de lecturas del blanco.

#### 4.3.1.1 Incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa (mg/L) de Cu, $\gamma_{(X-B)}$ .

La incertidumbre de medida de  $\gamma_{(X-B)}$ , se estima al combinar las incertidumbres de medida de  $\gamma_{(X)i}$ , de  $\gamma_{MRC}$  y la de  $\gamma_B$ , aplicando la regla 1 indicada en la referencia de la sección 4.3.1 inciso b) de este anexo:

$$u_{\gamma_{(X-B)}} = \sqrt{(u_{\gamma_{(X)i}})^2 + (u_{\gamma_B})^2 + (u_{\gamma_{MRC}})^2} \quad (12)$$

**NOTA IMPORTANTE:** Dependiendo de cada laboratorio y su método, en este punto pueden considerarse otras fuentes de incertidumbres de medida, siempre y cuando sean significativas tales como los factores de respuestas del instrumento: sensibilidad y reproducibilidad, y entonces serán combinadas de forma cuadrática con la  $u_{\gamma_{(X)i}}$ .

#### 4.3.2 Factor de dilución

El factor de dilución normalmente se emplea cuando se miden elementos químicos en muestras de concentración de masa (mg/L) mayor al intervalo de trabajo del método. El factor de dilución se obtiene a partir de un proceso de dilución y pueden llevarse a cabo  $n$  diluciones de la muestra. El modelo matemático de una dilución esta dado por:

$$fd_n = V_2/V_1 \quad (13)$$

Donde:

$fd_n$	Factor de dilución $n$
$V_2$	Volumen de aforo
$V_1$	Volumen de alícuota

En el proceso de una dilución se identifican dos fuentes de incertidumbre de medida, el  $V_2$  de aforo y el  $V_1$  de la alícuota de la muestra. La estimación de incertidumbre medida relativa del factor de dilución, se realiza combinando las incertidumbres de medida de ambas mediciones: volumen de la alícuota de muestra y volumen de aforo, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo a la ecuación 14:

$$\frac{u_{fd_n}}{fd_n} = \sqrt{(u_{V_1}/V_1)^2 + (u_{V_2}/V_2)^2} \quad (14)$$

a) Estimación de las fuentes de incertidumbre de medida de la medición de volumen de la alícuota  $V_1$  y aforo  $V_2$ .

La estimación de incertidumbre de medida de la medición de volumen  $V_n$  en cualquier material volumétrico, identifica tres principales fuentes de incertidumbre de medida que afectan esta medición:

- el efecto de la variabilidad o repetibilidad del volumen medido por el analista.
- el efecto de la variación de la temperatura con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico, que se estima a partir del factor de expansión del líquido.
- y la tolerancia del material volumétrico. Cuando esta fuente de incertidumbre de medida es significativa en el proceso de medición, se recomienda calibrar el material volumétrico a emplear y tomar la incertidumbre de medida resultante de la calibración.

Considerando estas tres fuentes de incertidumbre de medida en la medición de volumen, la estimación de su incertidumbre de medida se describe a continuación:

- Variabilidad en la medición de volumen. Esta fuente de incertidumbre de medida se estima realizando al menos seis mediciones ( $n = 6$ ) de la masa de agua (g) contenida en el volumen asignando al material volumétrico y se estima la repetibilidad a través del cálculo de la desviación estándar  $s$  de las mediciones de la masa en un volumen asignado.

$$u_R = \frac{s_V}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Donde:

$s_V$  Desviación estándar de la masa medida (g) del volumen empleando agua.  
 $n$  Número de mediciones.

– Variación de la temperatura del agua, con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico, la incertidumbre de medida se estima sobre la base del coeficiente de expansión del volumen para el agua es:  $\alpha = 0.00021 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

$$u_{\Delta T} = [(T - T_{20}) * \alpha * V] / \sqrt{3} \quad (16)$$

Donde:

$T$  Temperatura del agua  $^\circ\text{C}$  al momento de la medición  
 $T_{20}$   $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ , Temperatura de calibración del material volumétrico  
 $\alpha$  Coeficiente de expansión del volumen de agua  $^\circ\text{C}^{-1}$   
 $V$  Volumen de la pipeta o matraz  
 $\sqrt{3}$  Se asume una distribución rectangular

– Tolerancia del material volumétrico (tv), se toma de la especificación del material volumétrico correspondiente que proporciona el proveedor y para convertir a incertidumbre de medida estándar se asume una distribución rectangular dividiendo entre  $\sqrt{3}$ .

$$u_{tol} = tol / \sqrt{3} \quad (17)$$

En el caso de emplear material volumétrico calibrado, este valor es sustituido por la incertidumbre de medida del material volumétrico calibrado ( $U_V$ ) y se localiza en el certificado de calibración, para convertirla a incertidumbre de medida estándar se divide por el factor de cobertura  $k$  indicado en el certificado de calibración.

$$u_{tol} = U_V / k \quad (18)$$

La estimación de la incertidumbre de medida relativa del  $V_n$ , se estima combinando en forma cuadrática relativa, las tres fuentes de incertidumbres de medida que afectan la medición de volumen de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\frac{u_{V_n}}{V_n} = \sqrt{\left(\frac{u_R}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{\Delta T}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{u_{tol}}{V_n}\right)^2} \quad (19)$$

#### 4.3.3 Factor de corrección

El factor de corrección se aplica únicamente cuando el método lo indique. En este caso la aportación de su incertidumbre de medida debe ser incluida.

El factor de corrección indica la pérdida del mesurando por el tratamiento de muestra o interferencias al mesurando, por lo que se mide a través de una muestra control o empleando el método de adición de MRC y se calcula empleando el siguiente modelo matemático general:

$$f_c = \frac{\gamma_{MRC}}{\gamma_{n\ exp}} \quad (20)$$

Donde:

- fc Factor de corrección
- $\gamma_{MRC}$  Concentración de masa del MRC (mg/L)
- $\gamma_{n\ exp}$  Promedio de las concentraciones experimentales del MRC (mg/L)

La estimación de incertidumbre de medida relativa del factor de corrección se realiza, combinando la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del MRC ( $\gamma_{MRC}$ ) y la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa experimental (de n mediciones) del MRC, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo a la ecuación (21).

$$u_{f_c}/f_c = \sqrt{(u_{\gamma_{MRC}}/\gamma_{MRC})^2 + (u_{\gamma_{exp}}/\gamma_{exp})^2} \quad (21)$$

La estimación de incertidumbre de medida de ambos componentes se describe a continuación:

a) Estimación de incertidumbre de medida de la concentración de masa del MRC

– La incertidumbre de medida de la concentración de masa del MRC se localiza en el certificado del MRC, para convertir esta incertidumbre de medida expandida a incertidumbre de medida estándar, se divide por el factor de cobertura k, que se localiza en el certificado

$$u_{\gamma_{MRC}} = U_{\gamma_{MRC}}/k \quad (22)$$

– Cuando el MRC a emplear requiera una preparación preliminar, como una dilución ó varias diluciones para llegar a la concentración de masa deseada, se integrarán tantos factores de dilución ( $fd_n$ ) como sea necesario al modelo matemático que define la concentración de masa final del MRC.

$$\gamma_{MRC\ prep} = \gamma_{MRC} * fd_1 * ... * fd_n \quad (23)$$

– En este caso, la estimación de su de medida deberá incluir una fuente adicional a la incertidumbre de medida estándar calculada por la ecuación 22, la incertidumbre de medida del factor de dilución involucrada en la preparación preliminar del MRC ( $u_{fd_n}$ ), para

obtener la incertidumbre de medida relativa de la concentración de masa preparada del MRC.

$$u_{\gamma_{MRC\ prep}}/\gamma_{MRC\ prep} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma_{MRC}}}{\gamma_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)^2} \quad (24)$$

La estimación de la incertidumbre de medida del factor de dilución(es), se describe en la sección 4.3.2 de este anexo.

4.3.4 Estimación de la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico  $\gamma_{Cu_i}$ .

De la ecuación 1 se obtiene la concentración de masa del elemento químico Cu, en esta expresión matemática se han identificado cuatro fuentes principales de incertidumbre de medida, la estimación de cada una de ellas ha sido descrita en las sección 4.3.1 a la 4.3.3. La estimación de la incertidumbre de medida estándar de la concentración de masa del elemento químico Cu, se realiza a través de la siguiente expresión:

$$u_{\gamma_{Cu_i}}/\gamma_{Cu_i} = \sqrt{\left(u_{\gamma_{(x-B)}}/\gamma_{(x-B)}\right)^2 + (u_{fd_1}/fd_1)^2 + (u_{fd_2}/fd_2)^2 + (u_{fc}/fc)^2} \quad (25)$$

4.3.5 Estimación de la incertidumbre de medida estándar combinada de la concentración de masa de elemento químico.

El modelo matemático descrito por la ecuación 1, define la estimación de incertidumbre de medida de Cu en una muestra  $i$ . Con el propósito de obtener una mejor estimación de  $\gamma_{Cu}$ , se recomienda la medición de Cu en  $n$  muestras de medición, al menos  $n = 6$  muestras. De esta forma el modelo de medición final está basado en la siguiente expresión.

$$\gamma_{Cu} = \gamma_{Cu_i} + \beta \quad (26)$$

Donde:

$\gamma_{Cu_i}$  Concentración de masa obtenida del modelo matemático de medición para una muestra.

$\beta$  Fuente de incertidumbre de medida debida a la reproducibilidad obtenida a partir de la medición de  $n$  muestras.

En la tabla 1 se muestra un ejemplo de cómo se debe informar el resultado de la estimación de incertidumbre de medida, en ella se muestran las magnitudes de influencia y su incertidumbre de medida asociada.

En la figura 3 podemos observar la contribución de la incertidumbre de medida de las principales magnitudes de influencia.

Tabla 1. Informe de estimación de incertidumbre de medida en la medición de  $\gamma_{Cu}$  por EAAF.

No	Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	unidades	Fuente de información	Incertidumbre de medida estándar	Tipo de distribución	Incertidumbre de medida Rel. $U(x_i)r/x_i$	Contribución $U_{i(y)}$
<b>1</b>	<b><math>\gamma_{x-B}</math></b>	<b>5.15</b>	<b>mg/L</b>		<b>0.071</b>	<b>A, normal</b>	<b>0.014</b>	<b>0.014</b>
1 a	Curva Calibración, $\gamma_{xi}$	5.17	mg/L	Mediciones repetidas	0.071	A, normal	---	---
1 b	Blanco a partir de la curva $\gamma_B$	0.014	mg/L	Mediciones repetidas	0.000 006 8	A, normal	---	---
1 c	Material de referencia prep. $\gamma_{MRC\ prep}$	5	mg/L	Preparación gravimétrica	0.002 7	B, rectangular	0.002 7	---
1 c-1	$\gamma_{MRC}$	10 000	mg/L	Certificado	15	B, rectangular	0.001 5	0.001 5
1 c-2	factor de dilución, fd1 MRC	0.01	---	Preparación gravimétrica		B, rectangular	0.002 1	0.002 1
1 c-3	factor de dilución, fd2 MRC	0.05	---	Preparación gravimétrica		B, rectangular	0.000 91	0.000 91
<b>2</b>	<b>factor de dilución, fd<sub>1</sub> muestra</b>	<b>100</b>	<b>---</b>	<b>Mediciones repetidas</b>		<b>A, normal</b>	<b>0.002 1</b>	<b>0.002 1</b>
2 a	Alicuota, $V_1$	5	mL			A, normal	0.002 1	0.002 1
2 b	Aforo, $V_2$	500	mL			A, normal	0.000 43	0.000 43
<b>3</b>	<b>factor de dilución, fd<sub>2</sub></b>	<b>2</b>	<b>---</b>	<b>Mediciones repetidas</b>		<b>A, normal</b>	<b>0.001 3</b>	<b>0.001 3</b>
3 a	Alicuota, $V_1$	25	mL			A, normal	0.000 80	0.000 80
3 b	Aforo, $V_2$	50	mL			A, normal	0.001 0	0.001 0
<b>4</b>	<b>factor de corrección fc</b>	<b>0.988</b>	<b>---</b>	<b>Mediciones repetidas</b>		<b>A, normal</b>	<b>0.004 0</b>	<b>0.004 0</b>
4 a	$\gamma_{MRC\ prep}$ de Control	5.061	mg/L		0.015	A, normal	0.002 9	0.002 9
4 b	$\gamma_{MRC\ exp}$ de Control	5	mg/L		0.014	B, rectangular	0.002 7	0.002 7
<b><math>u_{rel}</math></b>								<b>0.015</b>

**Concentración de masa de  $Cu_i$ ,  $\gamma_{Cui}$       990    mg/L      ±      14**

No	Magnitud de entrada $x_i$	Valor estimado $x_i$	unidades	Fuente de información	Incertidumbre de medida estándar	Tipo de distribución
A	Concentración de masa de $Cu_i$ , $\gamma_{Cui}$	990	mg/L		14	A, normal
B	Reproducibilidad de la medición de $\gamma_{Cui}$		mg/L	Mediciones repetidas	2.5	A, normal
	<b>Concentración de masa de Cu en la muestra, <math>\gamma_{Cu}</math></b>	<b>990</b>	<b>mg/L</b>		<b>14.7</b>	

**990 ± 29.3 mg/kg      k = 2**

El resultado de la medición de concentración de masa de Cu se expresa:

Concentración de masa de Cu en agua: 990 ± 29 mg/kg

La incertidumbre de medida reportada está calculada usando un factor de cobertura de k = 2

(La cual proporciona un nivel de confianza de aproximadamente de 95 %).

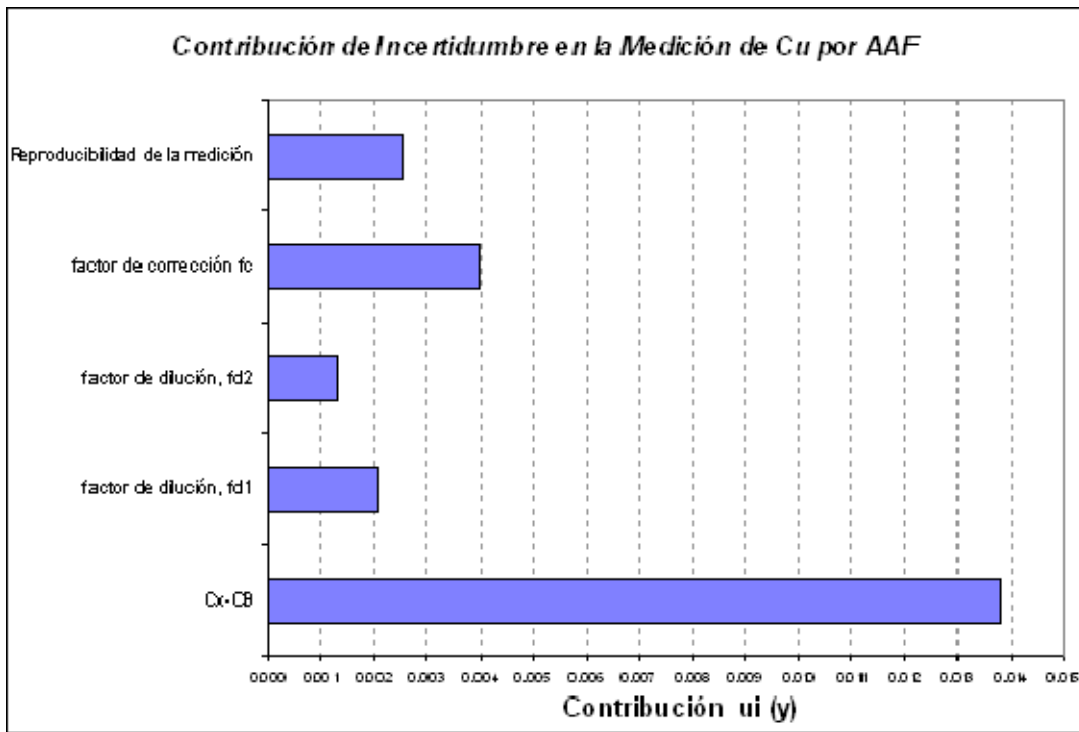


Figura 3. Contribución de incertidumbres de medida en la medición  $\gamma_{Cu}$  empleando EAAF.

## ANEXO 6 BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

En este anexo se listan algunas buenas prácticas de laboratorio (BPL), que afectan la trazabilidad metrológica y la incertidumbre de medida en las mediciones que se realizan empleando las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica con flama y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

### Preparación de muestra

Mantener un registro de condiciones ambientales durante la preparación de las muestras, cuando se efectúan mediciones de volumen durante los procesos de dilución de muestras y de MRC.

Evaluar la calidad de agua y reactivos cuando se realicen mediciones de elementos químicos a niveles bajos de concentración de masa.

Mantener un control de uso y verificación de los volúmenes en el material volumétrico empleado en mediciones críticas.

Controlar el uso de:

- Materiales de Referencia
- Balanzas
- Termómetros
- En la medición de pH y conductividad, emplear MRC y realizar CEIMA a los instrumentos.
- Seguir cuidadosamente el procedimiento de preparación de muestra.

### Medición instrumental EAAF

Durante el proceso de medición en el instrumento es importante la experiencia del analista en procedimientos específicos sobre:

- Optimización
- Evaluación de interferencias
- Evaluación de blancos: definida por la calidad de reactivos y agua (en mediciones elementales a nivel traza)
- Selección adecuada del sistema de introducción de muestra para los elementos volátiles tal como As, Hg, Se, etc.
- Control de interferencias como:
  1. Espectral
  2. Física
  3. Química
  4. Ionización



## 5. Absorción no específica

Para evitar una sensibilidad deficiente revise los siguientes puntos:

- Selección de la lámpara correcta
- Selección de la longitud de onda correcta
- Verificación adecuada de la alineación del quemador
- Ajuste adecuado del nebulizador
- Ajuste adecuado de las condiciones de la llama
- Ajuste adecuado de la altura del quemador
- Verificación de la limpieza de la óptica, afecta en longitudes de onda bajas (UV)
- Se sugiere suavice el flujo del drenaje
- Mantener limpieza en el cabezal y la cámara.
- Cuando se analicen muestras de matriz compleja revisar continuamente el nebulizador para evitar que se tape (introduzca alambre de cobre).
- Revisión de materia suspendida en la solución (filtre la materia suspendida).
- Evitar el uso de flama ruidosa (baja UV-As, Zn).
- Cambiar el tanque de acetileno antes de su término, ya que la acetona se sedimenta en el tanque y ésta en la línea del acetileno afectará severamente a elementos sensibles como Ca..
- Para eliminar deriva debido a la lámpara, permita su calentamiento al menos por 15 min, y especialmente las lámparas EDL, aproximadamente 30 min.
- Permita el calentamiento del quemador.
- Revisar continuamente la formación de placa de Ag, Au, Cu, cuando la muestra los contenga ya que se depositan en la cabeza del quemador.

### **Formas de incrementar el nivel de confianza de los resultados analíticos**

Medir varias submuestras de un material suficientemente homogéneo, bajo diferentes condiciones pero usando el mismo instrumento.

Analizar submuestras del mismo material por dos o más métodos independientes que difieran tanto a nivel teórico como experimental. Los resultados deben ser comparables.

Evaluar la exactitud de los resultados de medición mediante el uso de materiales de referencia certificados (MRC).

### **Manejo de MRC**

- No tomar muestra directamente del contenedor.
- Nunca regresar el remanente del material al recipiente que lo contiene, para evitar contaminación.
- Usarlos de acuerdo a las indicaciones del certificado.
- Considerar condiciones especiales de almacenamiento.
- Establecer bitácora de control para el uso del MR.
- Considerar fecha de caducidad.

### **Puntos importantes en la selección de un MRC**

- Concentración de masa del analito
- Incertidumbre de medida de las concentraciones certificadas del MR seleccionado
- Forma química del analito
- Composición química de la matriz en la que se encuentra el analito.
- Forma física de la matriz que contiene el elemento químico a medir: sólido (trozo o en polvo), líquido ó gas.

## ANEXO 7 INFORMACIÓN ADICIONAL SOBRE LAS TÉCNICAS DE ICP-AES Y EAA

### Dispositivos para introducción de muestra para el instrumento EAA

Dentro de los dispositivos de introducción de muestra para los instrumentos de medición de EAA, se encuentran entre los más usuales:

- Aspiración directa de la muestra con un nebulizador con o sin esfera de impacto hacia el quemador que genera una flama de 2300 a 3000 °C, donde el elemento químico a medir es atomizado, este dispositivo es el más común y sirve para casi todo tipo de elementos químicos contenidos en muestras a intervalos de concentración de masa que van a partir generalmente de 0.5 a 100 mg/L; no es aplicable para mediciones normalmente por debajo de 0.5 mg/L de la mayoría de los metales, ni en la medición de mercurio, arsénico y selenio en concentraciones por debajo de 1 mg/L.
- Horno de Grafito, este dispositivo consiste en un electrodo de grafito que es calentado rápidamente a 2500 °C aproximadamente, vaporizando una alícuota de la matriz y atomizando el elemento a medir, se utiliza para mediciones en el intervalo de ng/L a µg/L.
- Generador de Hidruros, este dispositivo permite la reacción del arsénico, selenio o plomo con un reactivo reductante, principalmente dentro de un contenedor cerrado y que por arrastre con una corriente de gas inerte del hidruro del elemento y con el hidrógeno generado pasa a una celda abierta contenida en el quemador del EAA donde el hidruro correspondiente se vaporiza y libera los átomos del elemento a medir. Su intervalo de trabajo es en términos de la concentración de magnitud de masa, de ng/L a µg/L de los elementos antes mencionados principalmente y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir estos elementos.
- Vapor frío, este dispositivo permite la reducción química de los compuestos de mercurio dentro de un contenedor cerrado y que por arrastre del metal con una corriente de gas inerte pasa a una celda abierta o cerrada en el EAA donde sin necesidad del calor del quemador se absorbe la energía de la lámpara de cátodo hueco, se utiliza en el intervalo de trabajo es en términos de la concentración de magnitud de masa, de ng/L a µg/L de mercurio y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir este elemento.

### Configuraciones típicas de instrumentos ICP-AES

- Secuenciales que emplean un detector tipo fotomultiplicador (PMT) en el cual se mide elemento por elemento mediante el desplazamiento de la rejilla de difracción, utilizando el mismo detector.
- Simultáneos
  - aquellos que cuentan con un detector PMT por cada elemento a medir
  - aquellos que emplean un detector de estado sólido para medir todos los elementos.

## El sistema de introducción de muestra del ICP - AES

El sistema está compuesto por antorcha, nebulizador y cámara de nebulización, existen diversos tipos de estos componentes:

Tipos de antorchas:

- antorcha radial, donde la lectura de la emisión se realiza perpendicularmente al flujo del plasma y que regularmente se utilizan para medir concentraciones en el intervalo de los mg/L en adelante
- antorcha axial, donde la lectura de la emisión se realiza horizontalmente al flujo del plasma y que son mucho más sensibles que los anteriores, regularmente se utilizan para medir concentraciones en el intervalo de trabajo es en términos de la concentración de magnitud de masa, de ng/L a  $\mu\text{g/L}$ , es importante mencionar que en estos equipos no se pueden medir concentraciones de mercurio menores a  $0.1 \mu\text{g/L}$  generalmente.

Tipos de nebulizadores

- Existen varios dispositivos para introducir la muestra al ICP-AES, de manera general se clasifican en dos tipos, entre los más usuales se encuentran los neumáticos o ultrasónicos
  - Neumáticos, son los más comunes y sirven para casi todo tipo de muestras, existen para bajo contenido de sólidos disueltos: tipo flujo cruzado, tipo Meinhard y para alto contenido de sólidos disueltos
  - Ultrasónico se utiliza para muestras muy limpias cuando se requiere medir a muy bajas concentraciones o cuando se requiere una mayor sensibilidad.

## Los dispositivos existentes de atomización que pueden ser acoplados al ICP-AES

Tal como el generador de hidruros y horno de grafito, el más comúnmente empleado en los métodos de medición, de las Normas nacionales, es:

- Generador de Hidruros, este dispositivo se basa en la reacción del arsénico dentro de un contenedor cerrado y que por arrastre del hidruro del metal con una corriente de gas inerte y con el hidrógeno generado pasa a la antorcha del equipo donde el elemento a medir se atomiza liberando a los átomos del arsénico, y se utiliza en el intervalo de trabajo en términos de magnitud de masa de ng/L a  $\mu\text{g/L}$  de arsénico y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir este elemento.

### IDENTIFICACIÓN DE CAMBIOS

INCISO	PÁGINA	CAMBIO(S)
6	17	Se modificó el término “carta de trazabilidad” por “documentación de la trazabilidad”
10	26	Se actualizaron las referencias
Anexo 2	29	Se actualizaron las definiciones
Observaciones:		