

GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEA LA TÉCNICA DE TITULACIÓN VOLUMÉTRICA

México, Abril 2008

Derechos reservados ©

PRESENTACIÓN

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

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

Los Comités de Evaluación, a través de los Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo, se incorporan a este programa y su participación está orientada a transmitir sus conocimientos y experiencias técnicas en la puesta en práctica de las Políticas de Trazabilidad y de Incertidumbre establecidas por 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 y en la incertidumbre de las mismas. Los que ejercitan la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios, así como los que realizan la práctica rutinaria de los servicios acreditados de calibración y ensayo, encontrarán en las Guías una referencia técnica de apoyo para el aseguramiento de las mediciones.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad e Incertidumbre de las Mediciones no reemplazan a los documentos de referencia en que se fundamentan las políticas de trazabilidad e incertidumbre de **ema**. Las Guías aportan criterios técnicos que servirán de apoyo a la aplicación de la norma NMX-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.

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

María Isabel López Martínez
Directora Ejecutiva
entidad mexicana de acreditación

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

AGUIAR MEUGNIOT Ricardo, MOVILAB, S.A. DE C.V.

AGUILAR MOLINA Rosalía, IMSS

BECERRIL SANTA CRUZ Silvia, AUBER Y ASOCIADOS, S.A. DE C.V.

BONILLA LÓPEZ David, SENASICA-SAGARPA

CORTÉS COLÍN Rocío E.

ESPARZA DE LEÓN Mara Griselda, ON-SITE ANALÍTICA DE MEXICO, S.A. DE C.V.

ESPINOSA RODRÍGUEZ Irene.-

ESPINOSA SALAS Eva E., PEMEX-REFINACION

GARCÍA GÓMEZ María de Lourdes, LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.

GARZA ULLOA Humberto Jesús, ALS-INDEQUIM, S.A. de C.V.

HERNÁNDEZ RIVERA Rosalba, CIDESI

LÓPEZ AGUILERA Cristina.

MONTANTE L. Miriam E., CFPPNL Laboratorio Central Regional de Monterrey

MORENO RAMÍREZ Ma. Genoveva, CENAM

MEJÍA SÁNCHEZ Dimas, SENASICA-SAGARPA

MURAIRA MARTÍNEZ Lucía, CFPPNL Laboratorio Central Regional de Monterrey

PÉREZ CASTORENA Alejandro, CENAM

ROSAS GARCÍA Eva, entidad mexicana de acreditación a.c.

SALDAÑA SCHELESKE Juan Francisco.

SÁNCHEZ MEDINA María Esther, PEMEX-REFINACION

SEGOVIANO REGALADO Francisco, CENAM

SILVA BALDERAS María del Carmen, PEMEX-REFINACION

TAPIA HERNÁNDEZ Alfredo Marcos.

**USTARAN CERVANTES Juan Ignacio, LABORATORIOS ABC
QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE C.V.**

VÁZQUEZ LOYA Ariadna, LABORATORIO SAS

ÍNDICE

| | Página |
|--|--------|
| PRESENTACIÓN..... | 2 |
| GRUPO DE TRABAJO QUE PARTICIPÓ EN LA ELABORACIÓN..... | 4 |
| ÍNDICE..... | 6 |
| 1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA | 7 |
| 2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA | 8 |
| 3. MENSURANDOS..... | 9 |
| 4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN..... | 10 |
| 5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS..... | 13 |
| 6. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN..... | 15 |
| 7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN..... | 19 |
| 8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS | 21 |
| 9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO | 23 |
| 10. BIBLIOGRAFÍA..... | 23 |
| 11. AGRADECIMIENTOS..... | 24 |
| 12. ANEXOS..... | 24 |

1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

Las medidas o resultados de medición, son caracterizados por su trazabilidad y por un valor estimado de su incertidumbre. 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 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 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 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 e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas”.

El **propósito** de esta Guía Técnica es establecer los criterios y requisitos de trazabilidad e incertidumbre en la aplicación de la técnica de medición de Titulación Volumétrica para lograr medidas con incertidumbre y trazabilidad confiables.

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

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 la técnica de medición de titulación volumétrica manual, cuyo principio se describe a continuación. Para el caso de titulaciones volumétricas automatizadas, se deberán seguir los lineamientos de esta guía más los que establezca el manual del equipo que define el punto de equivalencia final.

2.1 Principio de medición en titulación volumétrica.

Es la medición de la cantidad de sustancia, a través de la medición de volumen de una disolución titulante de concentración conocida preparada a partir de un Material de Referencia Certificado (MRC), que se compara con otra medición de volumen donde se requiera cuantificar al mensurando; es necesario que la reacción o reacciones químicas involucradas tengan una eficiencia del 100 % y la estequiometría sea conocida.

En titulación, la ecuación general que describe la medición es:

$$n_{(X)} = n_{(MRC)} \dots\dots 1)$$

Donde:

$n_{(X)}$ es la cantidad de sustancia a ser medida.

$n_{(MRC)}$ es la cantidad de sustancia conocida contenida en un volumen de disolución titulante (MRC).

Los métodos volumétricos normalizados, toman en cuenta que la estequiometría de la(s) reacción (es) procede(n) principalmente en una sola dirección, su velocidad de equilibrio es rápida, su reacción tiene una eficiencia del 100 % y la constante de equilibrio es suficiente para tener una indicación del punto final.

Suponiendo que la concentración de cantidad de sustancia conocida de (MRC) en la disolución titulante es $c_{(MRC)}$ y que el volumen de la disolución (MRC) es $V_{(MRC)}$ se tiene:

$$n_{(MRC)} = c_{(MRC)} V_{(MRC)} \dots\dots 2)$$

conociendo la ecuación 1 y sustituyendo la cantidad de sustancia del titulante de la ecuación 2 se tiene la ecuación 3:

$$c_{(X)} V_{(X)} = c_{(MRC)} V_{(MRC)} \dots 3$$

$c_{(X)}$ concentración de cantidad de sustancia de la muestra

$V_{(X)}$ volumen de la muestra

$c_{(MRC)}$ concentración de cantidad de sustancia de la especie en el titulante (MRC)

$V_{(MRC)}$ volumen del titulante

3. MENSURANDOS

Un ejemplo de mensurando que pueden ser medido a través de la técnica de medición de titulación volumétrica se describe en la Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas de ensayos (prueba) que se solicita acreditar 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: H_2SO_4 0,02 mol/L (H_2SO_4 0,01 eq/L)

Para mayor información ver el capítulo I, los artículos 5 y 6 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización (LFMN) y NOM-008-SCFI-2001.

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

3.1 Intervalo de trabajo de los métodos de medición.

Los evaluadores deben solicitar a los laboratorios los intervalos de trabajo de los métodos de medición que emplea la técnica de titulación volumétrica, mediante la documentación que proporcione evidencia de la determinación del intervalo de trabajo de los métodos de medición por parte del laboratorio, éste debe estar basado en la validación del método

parcial o total y debe ser coherente con la aplicación del resultado del ensayo (ver Anexo 2, 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.

El laboratorio debe establecer que su intervalo de trabajo en este tipo de mediciones este definido por el volumen de la bureta y el gasto del titulante, el cual debe ser entre un cuarto y tres cuartos del volumen total de la bureta, excepto para la medición del blanco y muestras fuera del intervalo de trabajo, siempre y cuando este soportado por la validación del método.

Ejemplo: Para alcalinidad total con un límite máximo permisible de 120 mg/L como CaCO_3 , se debe utilizar una disolución titulante de H_2SO_4 0,01 M (0,02 N) y una bureta de 25 mL para que el intervalo de trabajo esté entre 62,5 y 187,5 mg/L como CaCO_3 .

3.2 Incertidumbre

Los evaluadores deben solicitar a los laboratorios la estimación de incertidumbre de los métodos de medición que emplean la técnica de titulación volumétrica, solicitando la documentación que proporcione evidencia de la estimación de incertidumbre 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 o actualizaciones de métodos de ensayo ó renovaciones hacia la NMX-EC-17025-IMNC-2006[2], el laboratorio deberá iniciar su proceso de estimación de incertidumbre en la validación parcial del método y tener un plan de implantación de acuerdo al capítulo 4 inciso 4.2.3 de las Políticas Referentes a la Trazabilidad e incertidumbre de mediciones de la ema, para cuantificar todos aquellos componentes de incertidumbre que contribuyan significativamente a la incertidumbre final de la medición. 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 Medición.

El evaluador debe solicitar una descripción suficiente de los elementos del sistema de medición por titulación volumétrica que influyan sobre la trazabilidad y el valor de la incertidumbre de la medición.

Ejemplo de elementos del Sistema de medición de Cloruros en agua:

- Titulante (Nitrato de plata)
- Balanza analítica calibrada
- Busetas calibradas
- Pipetas volumétricas calibradas
- Matraz aforado calibrado
- Material de referencia certificado (cloruro de sodio)
- Termómetro de estufa control de temperatura, calibrado

En otros métodos también podrían existir otros elementos como:

- Agua reactivo tipo II
- pH e indicador

Ver Ejemplo de Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas de ensayo (prueba) que se solicita acreditar.

4.2 Método de Medición

Ver definiciones de estos conceptos en el 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 y en la incertidumbre en la técnica de titulación volumétrica son:

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

1. Balanza
2. Material volumétrico

Etapas de Preparación de la muestra:

3. Método de digestión y destilación los cuales son evaluados con el material de referencia
4. Material volumétrico

Etapas de medición:

5. Bureta
6. Material volumétrico
7. MRC (calibrante ó titulante)

8. Controles de Calidad en caso aplicable (Blancos, muestras de control de calidad, adicionadas y réplicas).
9. Confirmación Metrológica (CM) donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).

10. 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 se detallan en el capítulo 7 de esta Guía Técnica y en la Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas (Anexo 1).

El evaluador debe solicitar evidencia de como 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 (prueba) que se utilice y debe estar fundamentado en dicho método o si no está explicito 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, 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 los registros que demuestren la competencia técnica de todos y cada uno de los analistas que realizan la medición, los criterios de aceptación y rechazo y las evidencias de los resultados obtenidos de los analistas, basados en las especificaciones del método. En caso de que el método no cuente con dichas especificaciones los criterios de aceptación y rechazo deberán estar sustentados en una fuente reconocida.

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

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

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 evidencia 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 la medición. 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, estabilidad, deriva, resolución, entre otros.

Ver en el Anexo 3 un ejemplo específico.

El evaluador debe solicitar la documentación que contenga las características metroológicas 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 metroológica.

El 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 metroológicas.

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

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

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

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 demuestren la verificación sistemática del mismo con referencia a las especificaciones del fabricante.

5.1.1 Adicional 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).

Para el caso de esta Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica no aplica 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 DE LA MEDICION

6.1 Trazabilidad, calibración, patrones y Materiales de Referencia Certificados (MRCs)

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

La trazabilidad del resultado de una medición está relacionada con la disseminación de la unidad correspondiente a la magnitud que se mide. La expresión del valor de una magnitud incluye la referencia a una unidad de medida, la cual ha sido elegida por acuerdo, y por tanto, las medidas de la misma magnitud deben estar referidas a la misma unidad. Aún cuando la definición de trazabilidad 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, el cual contiene a las unidades del SI.

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

- a. El resultado de la medición cuyo valor es trazable. (La trazabilidad es hacia el SI, mediante los valores de los MRC con su incertidumbre).
- b. Las referencias determinadas a patrones nacionales o internacionales. (Los valores de los patrones de trabajo deben ser trazables a valores de los MRC nacionales o internacionales).
- c. Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Contar con una carta de trazabilidad o esquema en que se evidencie la utilización de MRC trazables al SI).
- d. El valor de la incertidumbre de las mediciones en cada comparación. (La carta de trazabilidad debe contar con los valores y las incertidumbres estimadas en cada comparación).
- e. La referencia al procedimiento de calibración o método de medición química en cada comparación 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 del valor del resultado esta establecida al método, por medio de la utilización de MRC en la etapa de cuantificación y trazabilidad al SI de cada una de las magnitudes que intervienen en el cálculo del valor del mensurando.

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

Ejemplo: En el caso de medición de Nitrógeno Total Kjeldhal, se debe tener trazabilidad de las magnitudes de masa, volumen y cantidad de sustancia, teniendo las calibraciones de la balanza y la bureta realizadas por laboratorios acreditados, además de llevar a cabo un programa de control de calidad estadístico con los materiales de control de preferencia certificados y la participación en pruebas interlaboratorio.

En el caso de mediciones volumétricas la trazabilidad puede darse a partir de un MRC con una cadena ininterrumpida de comparaciones que permiten transferir la trazabilidad, esto implica una cadena de titulaciones en donde intervienen otras sustancias que no necesariamente son el mensurando. Ver figura en anexo 7 (diagrama de uso de materiales de referencia de titulación coulombimétrica), se visualizan los diferentes MRC que pueden ser empleados para el establecimiento de trazabilidad en titulaciones volumétricas.

Ejemplo: En la medición de cianuros libres en agua, la trazabilidad se logra a partir de la titulación de la solución de cianuro de sodio con nitrato de plata el cual a su vez es titulado con un MRC de cloruro de sodio.

El evaluador debe solicitar que los Materiales de Referencia Certificados utilizados para mediciones de titulación volumétrica proporcionen trazabilidad a patrones nacionales elaborados por el CENAM, siempre y cuando estén disponibles, o en su defecto a patrones extranjeros con la autorización respectiva de la Dirección General de Normas (DGN), según lo especificado en los Art. 26 de la LFMN, 20 y 24 del Reglamento de la LFMN y la Política de Trazabilidad de la ema.

Los evaluadores deben solicitar, donde aplique, lo establecido en el formato de la Tabla ejemplo de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas del Anexo 1, donde se establecen las formas prácticas de trazabilidad y se indican los instrumentos y equipos de medición que requieren calibración externa, CM y las características de los materiales de referencia, así como las rutas de trazabilidad para las mediciones que emplean la Técnica de Titulación Volumétrica.

El evaluador debe revisar las formas prácticas que el laboratorio tiene para establecer y mantener la trazabilidad, como el uso de patrones, con los propósitos de:

- Asegurar el mantenimiento de la trazabilidad de las mediciones mediante la comprobación del estado de la caducidad de los MRC y la confirmación metrológica de la balanza y el material volumétrico.
- Evidenciar mediante criterios estadísticos los periodos de confirmación metrológica y recalibración de la balanza y el material volumétrico.

El evaluador debe solicitar:

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

Ejemplo, Carta de trazabilidad de cloruros en agua empleando materiales de referencia certificados.

Magnitud: cantidad de sustancia
Unidad: mol

Trazabilidad externa

Método de titulación coulombimétrica a corriente constante

MRP: NaCl
Magnitud: fracción de masa
unidad: g/g
U: 0,2 %

Trazabilidad interna

Preparación volumétrica de la disolución de cloruro de sodio
 $c_{\text{NaCl}} = mP/M_r(\text{NaCl})V_0$

MR trabajo: cloruro de sodio
Magnitud: concentración de cantidad de sustancia
unidad: mol/L
U: 0,22%

Titulación volumétrica del nitrato de plata
 $c_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{NaCl}} V_1 / V_2$

Disolución de trabajo: Nitrato de plata
Magnitud: concentración de cantidad de sustancia
unidad: mg/L
U: 0,3%

Titulación volumétrica de cloruros en campo
 $c_{\text{Cl}^-} = (V_{\text{Cl}^-} - V_{\text{B(Cl}^-)}) c_{\text{AgNO}_3} / V$

Concentración de cloruros en muestra
Magnitud: concentración de cantidad de sustancia
unidad: mg/L
U: 0,5%

Notación:
MRP: material de referencia primario
MR: material de referencia
 c_{NaCl} : concentración de la disolución de cloruro de sodio
P: pureza de la sal de cloruro de sodio
m: masa de cloruro de sodio
 $M_r(\text{NaCl})$: masa molecular relativa de cloruro de sodio
V: volumen de disolución de cloruro de sodio
 V_1 : volumen de disolución de cloruro de sodio a titular
 V_2 : volumen de nitrato de plata empleados en la titulación del cloruro de sodio.
 c_{AgNO_3} : concentración de cantidad de sustancia de nitrato de plata
 V_{Cl^-} : volumen de nitrato de plata para titular la muestra
 $V_{\text{B(Cl}^-)}}$: volumen de nitrato de plata para titular el blanco
V: volumen de muestra
 c_{Cl^-} : concentración de masa de cloruros en la muestra

El nitrato de plata es una disolución de trabajo inestable, por lo que será titulada cada vez que se requiera emplearla.

7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

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 medición 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 [4] de la medición

- El modelo matemático de la medición, descrito mediante expresiones matemáticas acompañadas de la nomenclatura correspondiente, y la mención explícita de las hipótesis necesarias para su validez.
- La lista de las fuentes de incertidumbres significativas y una descripción, breve y suficiente de las mismas.
- La mención a fuentes de incertidumbre que típicamente no aportan contribuciones significativas, pero que pueden resultar significativas bajo condiciones que pudieran ocurrir en el transcurso de una medición.
- Una tabla con los componentes de incertidumbre 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 estándar combinada de la medición. La tabla también debe mostrar la incertidumbre estándar combinada y expandida.
- Una nota relativa a la distribución de probabilidad del mensurando.
- Recomendaciones sobre el cálculo y la expresión de la incertidumbre expandida de la medición, incluyendo preferentemente y cuando aplique, los grados de libertad asociados a cada contribución y el número efectivo de grados de libertad.

De acuerdo a la Política de Trazabilidad e Incertidumbre de la ema, para mediciones volumétricas el laboratorio debe aplicar alguna de las siguientes opciones:

- a) Estimar la incertidumbre con base al punto 4.2.1 considerando las magnitudes de entrada del modelo matemático, cuando el resultado de la medición es generado a partir de un proceso de titulación directa.

Ejemplo: cloruros en agua según la norma NMX-AA-073-SCFI-2001, ácido sulfhídrico en gas natural según UOP-9.

- b) Estimar la incertidumbre 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: Nitrógeno Total Kjeldahl en agua, según la norma NMX-AA-026-SCFI-2001, Medición de epinefrina en medicamentos según FEUM, Azufre total en gases licuados según ASTM-D-2784, Proteínas en alimentos según la norma NMX-F-608-NORMEX-2002.

El evaluador debe revisar cómo el laboratorio determina sus principales fuentes de incertidumbre, las cuáles al menos deben ser las 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 en la medición de cloruros en agua.

En la titulación volumétrica además de la incertidumbre estimada a partir del estudio de precisión del método mediante el uso de Material de Control de Calidad (MCC), las principales fuentes de incertidumbre identificadas [4] son:

Tabla 1. Principales fuentes de incertidumbre en la titulación volumétrica.

| Etapas operativas | Fuentes de incertidumbre | 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. Preparación del titulante (proporciona la trazabilidad y es un MCC) | MCC, pureza de los reactivos, diluciones involucradas, algoritmo de procesamiento de datos | Masa Volumen Fracción de masa (ω) del MCC |
| 4. Medición (titulación) | Repetibilidad y reproducibilidad | Concentración de masa Volumen Masas atómicas relativas |

Cabe mencionar que el estudio de precisión del (los) método (s) ya incluye lo correspondiente a las etapas 1 y 2, mientras que los factores de influencia considerados en la etapa 3 se deben cuantificar individualmente.

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

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

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

La validación examina las características de desempeño de un método para identificar y establecer cualquier limitación que pueda esperarse del método cuando se aplique a un tipo específico de muestras[8].

Los parámetros recomendados para la validación de un método de ensayo (prueba) que incluye mediciones analíticas por titulación volumétrica 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 acuerdo al punto 7 de esta guía)

Para el caso de los métodos de la técnica de titulación volumétrica, los parámetros para realizar una validación completa son los siguientes:

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

Para el caso de los métodos incluidos en esta Guía los parámetros para realizar una validación parcial son los siguientes:

1. Recuperación

2. Límite de cuantificación
3. Intervalo de trabajo
4. Reproducibilidad
5. Repetibilidad
6. Sesgo (En algunos casos evaluado a partir del % de recuperación)
7. Incertidumbre

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

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

En la Tabla 2 se resumen los requisitos que el evaluador debe solicitar respecto a la validación de los métodos de ensayo a acreditar.

El evaluador debe solicitar al laboratorio la validación de todos los métodos (ya sea parcial ó completa), que son empleados en esta técnica de medición, aún cuando estos sean normalizados.

Tabla 2. Requisitos de la validación de los métodos de ensayo a acreditar.¡Error!

| SITUACIÓN | GRADO DE VALIDACIÓN O REVALIDACIÓN REQUERIDA |
|--|--|
| Desarrollo de un método para un problema en particular | Completo |
| Existe un método evaluado para aplicarlo en un problema en particular | Completo |
| Un método establecido, realizar una revisión para incorporar innovaciones | Parcial o completo |
| Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo | Parcial o completo |
| Cuando el control de calidad indica que un método establecido cambia con el tiempo | Parcial o completo |
| Establecer un método en un laboratorio diferente | Parcial |
| Establecer un método con diferente instrumentación | Parcial |
| Establecer un método con diferente operador | Parcial |

Para el caso de evidencia de una Validación Parcial:

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

Nota: En el caso donde no se mida al nivel de trazas no son requisitos el límite de cuantificación y el límite de detección.

Para todos los casos deberá referirse a la sección 7 de esta guía, para la estimación de incertidumbre.

9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

El evaluador debe solicitar que se encuentren documentadas las Buenas Prácticas de Laboratorio que sigue en su operación el laboratorio, las cuales deben tenerlas referidas y aplicadas dentro de su sistema de calidad. Ver Anexo 6 Buenas Prácticas de Laboratorios.

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

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] NMX-Z-055:1996 IMNC Metrología – Vocabulario de términos fundamentales y generales, equivalente al documento International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993.
- [2] NMX-EC-17025-IMNC-2006 (ISO/IEC 17025:1999) Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [3] NOM-008-SCFI 2002 Sistema General de Unidades de Medida.
- [4] Eurachem-Citac “Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” 2nd. Edition, 2000.
- [5] Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio, CENAM, CNM-MRD-PT008, 2nd. Edición, 5ª impresión, septiembre 2002.
- [6] PROY NMX CC 10012 IMNC 2003 (ISO 10012-2002) “Sistemas de Gestión de Mediciones, -Requisitos para Procesos de Medición y Equipos de Medición”

- [7] Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. CNM-MRD-PT-030, CENAM, 1998.
- [8] Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. CNM-MRD-PT-030, CENAM, 1998.
- [9] Políticas referentes a la trazabilidad e incertidumbre de mediciones, 2002, Serie documentos, ema,
<http://www.ema.org.mx/ema/pdf/PROCEDIMIENTOS/TRAZABILIDAD%20E%20INCERTIDUMBRE%20SC-2002-12-12.pdf>

11. AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a los responsables de la elaboración de esta Guía:

GARCÍA GÓMEZ María de Lourdes, LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.

MORENO RAMÍREZ Ma. Genoveva, CENAM

PÉREZ CASTORENA Alejandro, CENAM

SEGOVIANO REGALADO Francisco, CENAM

12. ANEXOS

- 1.- Ejemplo de Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas de ensayo (prueba) que se solicita acreditar.
- 2.- Glosario de Términos.
- 3.- Ejemplo de Confirmación Metrológica de una Balanza Analítica.
- 4.- Ejemplo para la Calificación de Equipos de Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA) No aplica
- 5.- Ejemplo de Estimación de Incertidumbre en la Medición de Cloruros en agua empleando Titulación Volumétrica..
- 6.- Buenas Prácticas de Laboratorio en Titulación Volumétrica.
- 7.- Diagrama de uso de Materiales de Referencia de Titulación Coulombimétrica

ANEXO 1 EJEMPLO DE TABLA DE TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES ANALÍTICAS DE ENSAYO (PRUEBA) QUE SE SOLICITA ACREDITAR.

| No. (1) | NOMBRE DE LA PRUEBA (2) | SUBCOMITÉ (3) | MATRIZ (4) | MENSURANDO | | | REFERENCIA | | TÉCNICA DE MEDICION - TÉCNICA ANALÍTICA (10) |
|---------|--|---------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------|----------------------|---------------|--|
| | | | | ANALITO, COMPUESTO Ó PARÁMETRO (5) | MAGNITUD (6) | UNIDADES (7) | NORMA (8) | DOCUMENTO (9) | |
| 1 | DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS | AGUA | Aguas Naturales y Residuales | CLORUROS | Concentración de masa | mg/L | NMX-AA-073-SCFI-2001 | | VOLUMETRIA |
| | | | | | VOLUMEN | L | | | |
| | | | | | VOLUMEN | L | | | |
| | | | | | VOLUMEN | L | | | |
| | | | | | TEMPERATURA | °C | | | |
| | | | | | MASA | g | | | |

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcomité
- (4) Nombre del analito o compuesto.
- (5) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, etc.
- (6) Indicar en las filas: el nombre de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor del mensurando, 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 Y/O MATERIAL VOLUMÉTRICO CALIBRADO (12) | VALIDACIÓN DE METODO DE MEDICIÓN (13) | CEIMA / CONFIRMACIÓN METROLÓGICA (14) | TRAZABILIDAD (15) | | | ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE (16) | OBSERVACIONES |
|---|---|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------------|---------------|
| | | | | MRC o Patrón de Referencia | MÉTODO DE REFERENCIA | INSTRUMENTO | | |
| Bureta, pipeta, matraz volumétrico, estufa, balanza, MRC, reactivos | | Si | CEIMA | X | | | Si | |
| | BURETA | | CM | | | | Si | |
| | PIPETA | | CM | | | | Si | |
| | MATRAZ VOLUMÉTRICO | | CM | | | | Si | |
| | ESTUFA | | | | | | Si | |
| | BALANZA ANALÍTICA | | 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
- (16) Indicar si requiere estimar incertidumbre

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 e Incertidumbre, entre los integrantes de los Grupos de Trabajo del CENAM y la ema, 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 | El evaluador lo debe solicitar |

| | | |
|--|---|---|
| | un ensayo (prueba). | 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. | Transcripción 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 in situ. |

AJUSTE: Operación de llevar un instrumento de medición a un estado de funcionamiento adecuado para su uso.

[VIM 4.30, NMX Z 055 IMNC 1996]

CADENA DE MEDICIÓN: Serie de elementos de un instrumento de medición o de un sistema de medición, que constituye la trayectoria desde la entrada hasta la salida de la señal de medición.

[VIM 4.4, NMX Z 055 IMNC 1996]

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: Conjunto de operaciones que establecen en condiciones especificadas, la relación entre los valores de las magnitudes indicadas por un instrumento de medición o un sistema de medición o los valores representados por una medida materializada o material de referencia, y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones.

[VIM 6.11, NMX Z 055 IMNC 1996]

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 a cantidad de sustancia a través de la curva de calibración, en la cuál se establece la relación entre la señal del instrumento de medición y la concentración del mensurando por medio de los Materiales de los Referencia Certificados.

Respecto a la calibración del material volumétrico, termómetros u otros instrumentos de medición (manómetros, higrómetros, etc), se deberá exigir su calibración, realizada por Laboratorios de Calibración Acreditados, sólo si su influencia en la incertidumbre de la medición es significativa, lo cuál 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 la medición, 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.

[Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos, DI-2-PTC-620-RAT-001-2004, CENAM, abril del 2004]

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.

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.

Ref [6]

CONFIRMACIÓN METROLÓGICA: Conjunto de operaciones requeridas para asegurarse de que el equipo de medición es conforme a los requisitos correspondientes a su uso previsto.

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

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

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

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

CRITERIO: El proceso de confirmación metroológica 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.

Ref [6]

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 e Incertidumbre se aplican a este tipo de métodos de prueba (ensayos).

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN: Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

INSTRUMENTO DE MEDICIÓN: Dispositivo destinado a ser utilizado para hacer mediciones, solo o asociado a uno o varios dispositivos anexos.

[VIM 4.1, NMX Z 055 IMNC 1996]

INTERVALO DE TRABAJO: En análisis cuantitativo, el intervalo de trabajo es obtenido a través de la medición de muestras con diferente concentración del analito, y seleccionando el intervalo de concentración que proporciona un nivel de incertidumbre aceptable.

NOTA 1: Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro de éste intervalo lineal de respuesta habrá una relación lineal con la concentración del analito.

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: El intervalo de trabajo se refiere al intervalo de valores de concentración en las disoluciones que se miden realmente y no a la concentración en la muestra original.

[CITAC/EURACHEM ‘Guide to Quality in Analytical Chemistry’; EURACHEM ‘The Fitness for Purpose of Analytical Methods’]

LÍMITE DE DETECCIÓN: La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.

[NATA Tech Note #13, EURACHEM “ The fitness for Purpose of Analytical Methods” 1998]

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN: Es la concentración más baja del analito que puede determinarse con un nivel de incertidumbre aceptable.

NOTA: *Debe establecerse empleando materiales de referencia o muestras apropiadas.*

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

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

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

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

[CITAC/EURACHEM ‘Guide to Quality in Analytical Chemistry’]

LINEALIDAD: Define la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba.

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.*

[AOAC – PVMC; EURACHEM “ The fitness for Purpose of Analytical Methods” 1998]

MAGNITUD: Atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser diferenciado cualitativamente y determinado cuantitativamente.

[VIM 1.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

MATERIAL DE REFERENCIA: Material o sustancia en el cuál uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

[VIM 6.13, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO: Material de referencia acompañado de un certificado, en el cuál uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cuál se expresan los valores de la propiedad y en la que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

[VIM 6.14, NMX Z-055 IMNC 1996]

CRITERIO: Existen 2 tipos de MRC, los que se utilizan para elaborar curvas de calibración y dar trazabilidad 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, 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 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 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 particular sujeta a medición.

[VIM 2.6, NMX Z-055 IMNC 1996; ISO 34]

CRITERIO: Para mayor claridad en mediciones analíticas, 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: Conjunto de operaciones que tienen por objetivo determinar el valor de una magnitud.

[VIM 2.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

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 e incertidumbre.

MÉTODO DE MEDICIÓN: Secuencia lógica de operaciones, descrita genéricamente, usada en la realización de mediciones.

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.

[VIM, NMX Z-055 IMNC 1996]

METODO PRIMARIO: Por definición un *método primario* de medición 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 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: Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.

[VIM 6.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

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 MEDICION: Es la base científica de una medición, por ejemplo, el efecto termoeléctrico en la medición de temperatura, el efecto Doppler en la medición de velocidad, el efecto Raman en la medición del número de onda de vibraciones moleculares.

[VIM 2.3, NMX Z-055 IMNC 1996]

NOTA: En mediciones químicas se utiliza el concepto de “Técnica analítica” para designar el principio químico o físico en que se fundamenta una medición analítica. Este principio, solo o combinado con otros, se materializa generalmente mediante un instrumento (ejemplos: espectrometría de masas, cromatografía de gases, espectrofotometría de absorción atómica)

PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN: Conjunto de operaciones, descritas específicamente, usadas en la realización de mediciones particulares de acuerdo a un método dado.

[VIM 2.5, NMX Z-055 IMNC 1996]

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.

RECUPERACION (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 .

REPETIBILIDAD (DE LOS RESULTADOS DE MEDICIONES): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, con las mediciones realizadas con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones:

- el mismo procedimiento de medición;
- el mismo observador;
- el mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones;
- el mismo lugar;
- la repetición dentro de un período corto de tiempo.

[VIM 3.6, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

- 1 A éstas les llama condiciones de repetibilidad.
- 2 La repetibilidad se puede expresar cuantitativamente con la ayuda de las características de la dispersión de los resultados.

REPRODUCIBILIDAD (DE LOS RESULTADOS DE MEDICIONES): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición.

[VIM 3.7, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

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

- 2 Las condiciones que se hacen variar pueden ser:
 - el principio de medición;
 - el método de medición;
 - el observador;
 - el instrumento de medición;
 - el patrón de referencia;
 - el lugar
 - las condiciones de uso;
 - el tiempo.
- 3 La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente con la ayuda de las características de la dispersión de los resultados.
- 4 Los resultados considerados aquí son, habitualmente, los resultados corregidos.

REQUISITOS METROLÓGICOS DEL CLIENTE: Los requisitos metrológicos del cliente son aquellos requisitos de medición especificados por el cliente como pertinentes para el proceso de producción del propio cliente.

[NMX-CC-10012-2003]

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 MEDICIÓN: Conjunto completo de instrumentos de medición y otro equipo, acoplados para realizar mediciones específicas.

[VIM 4.5, NMX Z 055 IMNC 1996]

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, por 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 (O 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 del valor del mensurando.

TRAZABILIDAD: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón, tal que esta pueda ser relacionada con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas.

[VIM 4.5, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

- i. El resultado de una medición o el valor de un patrón son los que están relacionados con referencias determinadas
- ii. Este concepto se expresa frecuentemente por el adjetivo trazable.
- iii. La cadena ininterrumpida de comparaciones es llamada cadena de trazabilidad.

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

[NMX EC 17025 IMNC 2006]

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.

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

[EURACHEM “The fitness for Purpose of Analytical Methods” 1998]

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 Ley Federal sobre Metrología y Normalización tiene la siguiente definición: 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.

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 DEL PROCESO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA PARA 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 0,01mg, una repetibilidad de 0,03 mg y una incertidumbre de 0,04 mg. También requiere que los RMC sean consistentes en intervalos de 20 en 20 g. Se muestra el ejemplo en la tabla 1.

Tabla 1

| RMC | |
|----------------------|--------------|
| Intervalo de trabajo | (20 – 200) g |
| Incertidumbre | < 0,000 40 g |

| | |
|---------------|--------------|
| Repetibilidad | < 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 0,01mg, una repetibilidad $\leq 0,025$ mg, linealidad $\leq 0,1$ mg. Como se muestra en la tabla 2

Tabla 2. Especificaciones del equipo

| Especificaciones | |
|----------------------|---------------|
| Intervalo de trabajo | (0 – 210)g |
| Incertidumbre | < 0,000 1 g |
| Repetibilidad | < 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 |

En la tabla 3 se muestra la prueba de linealidad: (intervalo de 0 a 200 g)

Tabla 3 Prueba de linealidad.

| 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)

Verificación metrológica

Una vez que se tienen los datos de la calibración, se realiza la verificación metrológica, la cual consiste en comparar las características metrológicas del equipo de medición, CMEM, y los requisitos metrológicos del cliente, RMC, (E). En la tabla 4 se muestra el ejemplo.

Tabla 4. Verificación metrológica

| | RMC | CMEM | Verificación metrológica |
|----------------------|--------------|-------------------|--------------------------|
| Intervalo de trabajo | (20 – 200) g | (20 – 200)g | Cumple |
| Incertidumbre | < 0,000 40 g | Máximo 0,000 15 g | Cumple |
| Repetibilidad | < 0,000 03 g | Máxima 0,000 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 (C)

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 | 0,000 01 g |
| 0,01 mg | 200g | 0,000 02 g |

Tabal 5 se muestra la prueba de linealidad: (intervalo de 0 a 200 g)

Tabal 5 Prueba de linealidad

| 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.

Verificación metrológica

En la tabla 6 se comparan las CMEM y los RMC (E).

Tabla 6 Comparación de las CMEM y los RMC (E).

| | RMC | CMEM | Verificación metrológica |
|----------------------|--------------|-------------------|---------------------------------|
| Intervalo de trabajo | (20 – 200) g | (20 – 200) g | Cumple |
| Incertidumbre | < 0,000 40 g | Máximo 0,000 15 g | Cumple |
| Repetibilidad | < 0,000 03 g | Máxima 0,000 02 g | Cumple |
| Resolución | 0,000 01 g | 0,000 01 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. En la figura 1 se muestra el diagrama del proceso de confirmación.

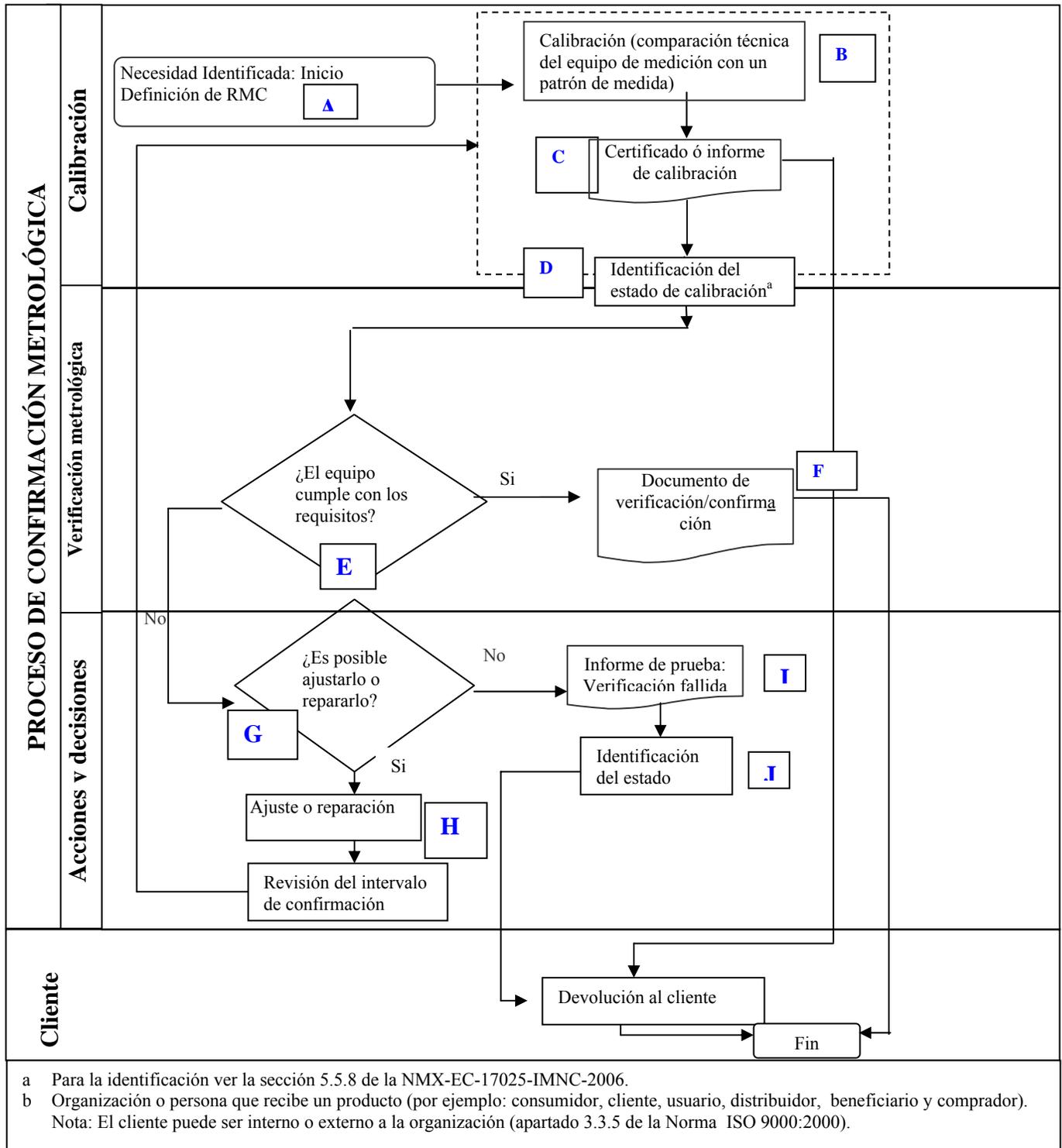


Figura 1. Diagrama del proceso de confirmación metrológica (CM).

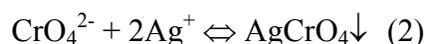
ANEXO 4. EJEMPLO DE CALIFICACIÓN DE EQUIPO.

Para el caso de esta Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplea la Técnica de Titulación Volumétrica NO APLICA CEIMA.

ANEXO 5. EJEMPLO DE LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN VOLUMÉTRICA DE CLORUROS EN AGUA

1.0 Descripción el método.

La medición de cloruros en una muestra, se basa en la titulación de ésta con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona (1), con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco, en las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ion cloruro, empieza la reacción de precipitación del cromato de plata (2), observándose un cambio de color de la disolución a naranja-rojizo, así como en la forma del precipitado, el cual indica la terminación de la titulación.



1.1 Proceso de medición.

Para llevar a cabo la medición de cloruros en la muestra se requiere de la preparación de una disolución de cloruro de sodio de contenido de cantidad de sustancia conocida, c_1 , (mol/L) que se emplea para titular el nitrato de plata, c_2 , el cual finalmente se emplea para la medición de cloruros de la muestra, ρ_{Cl^-}

1.2 Modelo Matemático en la Medición de Cloruros.

A continuación se describen los modelos matemáticos empleados en la preparación de la disolución de cloruro de sodio, valoración de la disolución de nitrato de plata y medición de cloruros.

Preparación de la disolución de NaCl
(3)

$$c_1 = \frac{m P}{V_0 M(\text{NaCl})}$$

Titulación del nitrato de plata con cloruro de sodio
(4)

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2}$$

Titulación de la muestra con nitrato de plata
(5)

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{(V_{\text{Cl}^-} - V_{\text{B}(\text{Cl}^-)})c_3 \text{Peq}(\text{Cl}^-)}{V}$$

2. Fuentes de Incertidumbre del proceso de preparación de la disolución de (c_1) Concentración de cantidad de sustancia de cloruro de sodio, c_1 .

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre significativas, tabla 1, se parte del modelo matemático correspondiente al proceso de preparación, (3), así como de aquellas fuentes que no están descritas explícitamente en el modelo y provienen de otras fuentes como certificados, manuales, entre otras.

Tabla 1. Fuentes de incertidumbres

| c_1 concentración de cantidad de sustancia de cloruro de sodio | | | |
|--|---|--|---|
| m , masa de NaCl | P , pureza NaCl | V_0 , volumen de disolución NaCl | $M(\text{NaCl})$, masa molecular del cloruro de sodio |
| <ul style="list-style-type: none"> • R, repetibilidad • linealidad | <ul style="list-style-type: none"> • certificado | <ul style="list-style-type: none"> • datos de calibración ó especificaciones del fabricante • R, repetibilidad • ΔT, diferencia entre la temperatura de calibración y de trabajo | <ul style="list-style-type: none"> • pesos atómicos de Na y Cl |

2.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la masa de cloruro de sodio.

2.1.1 Repetibilidad de la pesada.

Debido a que se pesó por diferencia y no fue realizada la repetibilidad de la pesada, se considera la repetibilidad de la balanza en el intervalo de trabajo, especificado en el certificado de la misma.

El peso de la sal y el pesafiltro es de 20,765 48 g

El pesafiltro vacío pesa 19,947 07 g

Masa de la sal de cloruro de sodio 0,818 41 g

La repetibilidad de la balanza en 20 g es de 0,000 01 g

2.1.2 Linealidad de la balanza.

La incertidumbre de la linealidad de la balanza en el intervalo de trabajo es 0,000 04 g con un nivel de confianza de 95 %.

$$U = u/2 = 0,000 04 \text{ g}/2 = 0,000 02$$

$$u_m = \sqrt{(0,000 01)^2 + (0,000 02)^2}$$

$$u_m = 0,000\ 022\ \text{g}$$

2.2 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la pureza de la sal de cloruro de sodio.

2.2.1 Pureza.

El valor de pureza y su incertidumbre asociada son declarados en el certificado y son los siguientes:

$$(99,7 \pm 0,2)\ \% \text{ con un nivel de confianza del } 95\ \%$$

Debido a que la incertidumbre está expresada como incertidumbre expandida con un nivel de confianza específico, se puede estimar la incertidumbre estándar de la manera siguiente:

$$u_p = U/2 = (0,2/100)/2 = 0,000\ 1$$

2.3 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen del matraz volumétrico en el cual se prepara la disolución de cloruro de sodio.

2.3.1 La tolerancia del matraz volumétrico declarada por el fabricante.

La tolerancia del matraz volumétrico (u) es de 0,6 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{\text{tol}} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\text{tol}} = 0,6/\sqrt{3} = 0,35\ \text{mL}$$

2.3.2. Repetibilidad de llenado del matraz volumétrico.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado del material volumétrico, realizando una serie de 10 mediciones.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 10 mediciones empleando el matraz volumétrico de 1000 mL es de 0,504 mL

$$u_R = s/\sqrt{n}$$

$$u_R = 0,504\ \text{mL}/\sqrt{10} = 0,16\ \text{mL}$$

2.3.3 Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen. La temperatura reportada en la especificación del matraz volumétrico es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 4 °C. El coeficiente de expansión de volumen del agua es $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{\Delta T}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V_o * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (1000 * 4 * 2,1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0,48 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,48 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de cloruro de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (2.3.1-2.3.3), de la forma siguiente:

$$u_{V_o} = \sqrt{u_{(tol)}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_{V_o} = \sqrt{(0,35)^2 + (0,16)^2 + (0,48)^2}$$

$$u_{V_o} = 0,62 \text{ mL}$$

2.4 Estimación de la incertidumbre estándar para la masa molecular de la sal de cloruro de sodio.

La incertidumbre para los átomos de sodio y cloro son las siguientes:

Tabla 2. Fuentes de incertidumbre

| Fuente de incertidumbre | Unidades | Valor | z | u | unidades |
|-------------------------|----------|------------|---|-----------|----------|
| $A_r(\text{Na})$ | g/mol | 22,989 770 | 1 | 0,000 002 | g/mol |
| $A_r(\text{Cl})$ | g/mol | 35,453 | 1 | 0,002 | g/mol |

IUPAC Atomic weights of the elements 2001.

Asumiendo que la incertidumbre declarada sigue una distribución rectangular, se tienen las siguientes incertidumbres estándar:

Tabla 3. $u_{M(\text{NaCl})} = u/\sqrt{3}$

| Fuente de incertidumbre | u_s | unidades |
|-------------------------|-------------|----------|
| $A_r(\text{Na})$ | 0,000 001 1 | g/mol |

| | | |
|------------------|---------|-------|
| $A_r(\text{Cl})$ | 0,001 1 | g/mol |
|------------------|---------|-------|

$$M(\text{NaCl}) = 58,442\ 77\text{g/mol}$$

$$u_{M(\text{NaCl})} = \sqrt{u_{(\text{Na})}^2 + u_{(\text{Cl})}^2}$$

$$u_{M(\text{NaCl})} = \sqrt{(0,000\ 001\ 1)^2 + (0,001\ 1)^2}$$

$$u_{M(\text{NaCl})} = 0,001\ 1\ \text{g/mol}$$

2.5 Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración, c_1 , de la disolución de cloruro de sodio preparado. Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación (3) de este anexo, se obtiene:

$$uc_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial c_1}{\partial m}(u_m)\right)^2 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial P}(u_P)\right)^2 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial V_0}(u_{V_0})\right)^2 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial M(\text{NaCl})}(u_{M(\text{NaCl})})\right)^2}$$

A continuación se encuentran las derivadas y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondientes.

$$\frac{\partial c_1}{\partial m} = \frac{P}{V_0 \times M(\text{NaCl})} = 0,000\ 017\ 059\ \text{1/mL mol/g}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial V_0} = -\frac{m \times P}{V_0^2 \times M(\text{NaCl})} = -0,000\ 013\ 961\ \text{g/mL}^2\ \text{g/mol}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial P} = \frac{m}{V_0 \times M(\text{NaCl})} = 0,000\ 014\ 003\ \text{g/mL g/mol}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial M(\text{NaCl})} = -\frac{m \times P}{V_0 \times M(\text{NaCl})^2} = -0,000\ 000\ 239\ \text{g/mL g/mol}$$

$$uc_1 = \sqrt{(0,000\ 017\ 059 * 0,000\ 022)^2 + (-0,000\ 000\ 013\ 961 * 0,62)^2 + (0,000\ 014\ 003 * 0,000\ 1)^2 + (-0,000\ 000\ 239 * 0,001\ 1)^2}$$

$$uc_1 = 0,000\ 000\ 008\ 7\ \text{mol/mL} = 0,000\ 008\ 7\ \text{mol/L}$$

(0,013 9620 con incertidumbre de 0,000 008 7) mol/L

Tabla 4. Resumen de las fuentes de incertidumbre de la preparación de la disolución de cloruro de plata.

| Fuente de incertidumbre | Valor | Unidades | u_s | Unidades |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|----------|
| m | 0,818 41 | g | 0,000 022 | g |
| P | 0,997 | - | 0,000 1 | - |
| V_o | 1000 | mL | 0,62 | mL |
| M(NaCl) | 58,442 77 | g/mol | 0,001 1 | g/mol |

3. Fuentes de incertidumbre del proceso de titulación de la disolución del nitrato de plata con disolución de cloruro de sodio, c_2 .

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre significativas, tabla 5, se parte del modelo matemático correspondiente al proceso de titulación de la disolución de nitrato de plata, (4), así como de aquellas fuentes que no están descritas en el modelo matemático y provienen de otras fuentes como certificados, manuales, entre otras.

Tabla 5. Fuentes de incertidumbre

| c_2, concentración de cantidad de sustancia de nitrato de plata | | |
|--|--|---|
| c_1, contenido de cantidad de sustancia de cloruro de sodio | V_1, volumen de alícuota de disolución de cloruro de sodio | V_2, volumen de nitrato de plata empleado para valorar el cloruro de sodio |
| <ul style="list-style-type: none"> La incertidumbre combinada para esta magnitud de entrada se estimó en el punto 2.5 | <ul style="list-style-type: none"> ΔT, diferencia entre la temperatura de calibración y de trabajo calibración ó especificación de la pipeta volumétrica. R, repetibilidad | <ul style="list-style-type: none"> ΔT, diferencia de temperatura de calibración calibración ó especificación de la bureta. R, repetibilidad |

3.1 Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica de 10 mL con la cual se toma la alícuota de disolución de cloruro de sodio.

3.1.1. Tolerancia de la pipeta declarada por el fabricante.

La tolerancia de la pipeta volumétrica de 10 mL (u) es de 0,02 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{\text{tol}} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\text{tol}} = 0,02/\sqrt{3} = 0,011 \text{ mL}$$

3.1.2. Repetibilidad de llenado de la pipeta volumétrica.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado de la pipeta volumétrica, realizando una serie de 10 mediciones.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 10 mediciones empleando la pipeta volumétrica de 10 mL es de 0,017 5 mL

$$u_R = s/\sqrt{n}$$

$$u_R = 0,017 5 \text{ mL}/\sqrt{10} = 0,005 5 \text{ mL}$$

$$u_R = 0,005 5 \text{ mL}$$

3.1.3. Incertidumbre debida a la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen. La temperatura reportada en la especificación de la pipeta volumétrica es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 2 °C. El coeficiente de expansión de volumen del agua es $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto, la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{(\Delta T)}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V_1 * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (10 * 2 * 2,1 \times 10^{-4})/\sqrt{3} = 0,002 4 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,002 4 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de disolución de cloruro de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (3.1.1. –3.1.3.), de la forma siguiente:

$$u_{V_1} = \sqrt{u_{(\text{tol})}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_{V_1} = \sqrt{(0,011)^2 + (0,002 4)^2 + (0,005 5)^2}$$

$$u_{v1} = 0,013 \text{ mL}$$

3.2. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 mL empleada en la titulación de la disolución de nitrato de plata.

3.2.1. Tolerancia de la bureta declarada por el fabricante.

La tolerancia de la bureta (u) es de 0,075 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{\text{tol}} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\text{tol}} = 0,075/\sqrt{3} = 0,043 \text{ mL}$$

3.2.2. Repetibilidad de llenado de la bureta.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado del material volumétrico, realizando una serie de 10 mediciones.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 10 mediciones empleando la bureta de 25 mL es de 0,032 4 mL.

$$u_R = s/\sqrt{n}$$

$$u_R = 0,032 4 \text{ mL}/\sqrt{10} = 0,010 \text{ mL}$$

3.2.3. Estimar la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen. La temperatura reportada en la especificación de la bureta de 25 mL es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 2 °C. El coeficiente de expansión de volumen del agua es $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto, la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{(\Delta T)}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V_2 * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (25 * 2 * 2,1 \times 10^{-4})/\sqrt{3} = 0,006 1 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,006 1 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de la alícuota de disolución de cloruro de sodio, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (3.2.1. –3.2.3.), de la forma siguiente:

$$u_{V_2} = \sqrt{u_{(\text{tol})}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_{V_2} = \sqrt{(0,043)^2 + (0,010)^2 + (0,0061)^2}$$

$$u_{V_2} = 0,045 \text{ mL}$$

3.3. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración c_2 , de una titulación de la disolución del nitrato de plata con disolución de cloruro de sodio. Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación (4), se obtiene:

$$uc_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial c_2}{\partial c_1}(u_{c_1})\right)^2 + \left(\frac{\partial c_2}{\partial V_1}(u_{V_1})\right)^2 + \left(\frac{\partial c_2}{\partial V_2}(u_{V_2})\right)^2}$$

A continuación se encuentran las derivadas y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondientes.

$$\frac{\partial c_2}{\partial V_2} = -\frac{V_1 c_1}{V_2^2} = -0,0013685 \text{ mol/L}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial V_1} = \frac{c_1}{V_2} = 0,001382337 \text{ mol/L mL}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial c_1} = \frac{V_1}{V_2} = 0,990099 \text{ mL/mL}$$

$$uc_2 = \sqrt{(0,0013685 * 0,045)^2 + (0,001382336 * 0,013)^2 + (0,990099 * 0,0000087)^2}$$

$$uc_2 = 0,000065 \text{ mol/L}$$

(0,013823 con incertidumbre de 0,000065) mol/L

Tabla 6. Resumen de las fuentes de incertidumbre de la titulación de la disolución de nitrato de plata.

| Fuente de incertidumbre | Valor | Unidades | u_s | Unidades |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|----------|
| V_1 | 10,0 | mL | 0,013 | mL |
| V_2 | 10,1 | mL | 0,045 | mL |
| c_1 | 0,0139616 | mol/L | 0,0000087 | mol/L |
| c_2 | 0,0138234 | mol/L | - | mol/L |

3.4. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración c_2 , considerando la repetibilidad de la titulación de la disolución del nitrato de plata con disolución de cloruro de sodio.

Tabla 7. Repetibilidad de la titulación del nitrato de plata.

| Volumen de nitrato de plata | c_2 (mol/L) |
|-----------------------------|---------------|
| 10,1 | 0,013 823 4 |
| 10,0 | 0,013 961 6 |
| 10,1 | 0,013 823 4 |
| promedio | 0,013 869 5 |
| n | 3 |
| Sd | 0,000 079 78 |
| u_R | 0,000 046 |

$$u_{c_2} = \sqrt{u_{(R)}^2 + u_{(\rho_2)}^2}$$

$$u_{c_2} = \sqrt{(0,000\ 065)^2 + (0,000\ 046)^2}$$

$$u_{c_2} = 0,000\ 079\ \text{mol/L}$$

(0,0138700 con incertidumbre estándar de 0,000 079) mol/L

$c_2 = (0,013\ 870 \pm 0,000\ 079)$ mol/L = $c_3 = (0,013\ 870 \pm 0,000\ 079)$ eq/L; esto es debido a que, el electrón de intercambio empleados en la reacción 1 es 1.

4. Fuentes de Incertidumbre del proceso de titulación de la medición de cloruros en la muestra ρ_{Cl^-} .

Tabla 8. Fuentes de incertidumbre

| ρ_{Cl^-} , concentración de cloruros en la muestra | | | | |
|---|---|---|---|--|
| $c_2=c_3$ | V | $V_{B(Cl^-)}$ | V_{Cl^-} | $P_{eq}(Cl^-)$ |
| La incertidumbre combinada para esta magnitud de entrada se | <ul style="list-style-type: none"> ΔT, Diferencia entre la temperatura de calibración y la de trabajo R, repetibilidad | <ul style="list-style-type: none"> ΔT, diferencia entre la temperatura de calibración y la de trabajo R, | <ul style="list-style-type: none"> ΔT, diferencia entre la temperatura de calibración y la de trabajo R, repetibilidad | <ul style="list-style-type: none"> peso atómico relativo de cloruro |

| | | | | |
|-------------------------|---|--|--|--|
| estimó en el punto 3.4. | <ul style="list-style-type: none"> calibración ó especificación de la pipeta volumétrica | repetibilidad <ul style="list-style-type: none"> calibración ó especificación de la bureta. | <ul style="list-style-type: none"> calibración ó especificación de la bureta. | |
|-------------------------|---|--|--|--|

4.1. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica de 100 mL con la cual se toma la alícuota de muestra.

4.1.1. Tolerancia de la pipeta declarada por el fabricante.

La tolerancia de la pipeta volumétrica (u) es de 0,08 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{\text{tol}} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\text{tol}} = 0,08/\sqrt{3} = 0,046 \text{ mL}$$

4.1.2. Repetibilidad del llenado de la pipeta volumétrica.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado del material volumétrico, realizando una serie de 10 mediciones.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 10 mediciones empleando la pipeta volumétrica de 100 mL es de 0,064 7 mL

$$u_R = s/\sqrt{n}$$

$$u_R = 0,064 7 \text{ mL}/\sqrt{10} = 0,020 \text{ mL}$$

4.1.3. Estimar la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen. La temperatura reportada en la especificación de la pipeta volumétrica es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 2 °C. El coeficiente de volumen de expansión del agua es $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto, la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{(\Delta T)}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (100 * 2 * 2,1 \times 10^{-4})/\sqrt{3} = 0,024 287 1 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,024 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la muestra se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (4.1.1 – 4.1.3.), de la forma siguiente:

$$u_v = \sqrt{u_{(tol)}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$
$$u_v = \sqrt{(0,046)^2 + (0,020)^2 + (0,024)^2}$$
$$u_v = 0,056 \text{ mL}$$

4.2. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 mL empleada para titular el blanco.

4.2.1. Especificaciones del fabricante.

La tolerancia de la bureta (u) es de 0,075 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{tol} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$
$$u_{tol} = 0,075/\sqrt{3} = 0,043 \text{ mL}$$

4.2.2. Repetibilidad de llenado de la bureta de 25 mL.

La repetibilidad se estima a través de la variación debida al llenado de la bureta de 25 mL, realizando una serie de 10 mediciones.

La desviación estándar experimental obtenida de una serie de 10 mediciones empleando la bureta de 25 mL es de 0,0324 mL

$$u_R = s/\sqrt{n}$$
$$u_R = 0,0324 \text{ mL}/\sqrt{10} = 0,010 \text{ mL}$$

4.2.3. Estimar la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen. La temperatura reportada en la especificación de la bureta es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 2 °C. El coeficiente de expansión de volumen del agua es $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto, la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{(\Delta T)}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V_{B(Cl^-)} * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (0,1 * 2 * 2,1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0,000\ 024\ \text{mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,000024\ \text{mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la titulación del blanco, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (4.2.1. –4.2.3.), de la forma siguiente:

$$u_{V_{B(\text{Cl}^-)}} = \sqrt{u_{(\text{tol})}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_{V_{B(\text{Cl}^-)}} = \sqrt{(0,043)^2 + (0,010)^2 + (0,000\ 024)^2}$$

$$u_{V_{B(\text{Cl}^-)}} = 0,044\ \text{mL}$$

4.3. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta volumétrica de 25 mL empleada para titular la muestra.

4.3.1. La tolerancia de la bureta (u) es de 0,075 mL y se aplica la ecuación siguiente:

$$u_{\text{tol}} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\text{tol}} = 0,075 / \sqrt{3} = 0,043\ \text{mL}$$

4.3.2. Estimar la incertidumbre debida a la repetibilidad de llenado de la bureta.

La variación debida al llenado de la bureta en el intervalo de trabajo se estima por la repetibilidad, realizando una serie de 10 mediciones. La desviación estándar experimental obtenida como repetibilidad de la bureta de 25 mL es de 0,032 4 mL

$$u_R = s / \sqrt{n}$$

$$u_R = 0,032\ 4\ \text{mL} / \sqrt{10} = 0,011\ \text{mL}$$

4.3.3. Incertidumbre debida a la diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo.

Para estimar la incertidumbre por este efecto se necesita conocer el intervalo de temperatura en el que varía la medición y el coeficiente de expansión de volumen.. La temperatura reportada en la especificación de la bureta es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 4 °C. El coeficiente de volumen de expansión del agua es $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Por lo tanto la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura $u_{(\Delta T)}$ es:

$$u_{\Delta T} = \frac{V_{Cl^-} * \Delta T * 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}$$

$$u_{\Delta T} = (18 * 4 * 2,1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0,0087 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,0087 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la titulación de la muestra de cloruros, se obtiene al combinar las contribuciones estimadas previamente (4.3.1. –4.3.3.), de la forma siguiente:

$$u_{V_{Cl^-}} = \sqrt{u_{(tol)}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_{V_{Cl^-}} = \sqrt{(0,043)^2 + (0,011)^2 + (0,0087)^2}$$

$$u_{V_{Cl^-}} = 0,045 \text{ mL}$$

4.4. Estimación de la incertidumbre estándar para el peso equivalente del cloruro.

La incertidumbre para el átomo de cloro es el siguiente:

| Fuente de incertidumbre | Unidades | Valor | z | u | unidades |
|-------------------------|----------|--------|---|-------|----------|
| $A_r(Cl)$ | g/mol | 35,453 | 1 | 0,002 | g/mol |

Asumiendo que la incertidumbre declarada sigue una distribución rectangular se tiene entonces:

$$u_{A_r(Cl)} = u / \sqrt{3}$$

| Fuente de incertidumbre | u_s | unidades |
|-------------------------|--------|----------|
| $A_r(Cl)$ | 0,0011 | g/mol |

$$P_{eq(Cl^-)} = A_r(Cl) / z = 35,453 \text{ g/mol}$$

| Fuente de incertidumbre | u_s | unidades |
|-------------------------|--------|----------|
| $P_{eq}(Cl^-)$ | 0,0011 | g/mol |

4.5. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración c_2 , de una titulación de la muestra de cloruros. Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación (5), se obtiene:

$$u_{\gamma_{Cl^-}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial V_{Cl^-}} (u_{V_{Cl^-}})\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial V_{B(Cl^-)}} (u_{V_{B(Cl^-)}})\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial c_3} (u_{c_3})\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial c_2} (c_2)\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial \text{Peq}(Cl^-)} (\text{Peq}(Cl^-))\right)^2}$$

A continuación se encuentran las derivadas y la evaluación de los coeficientes de sensibilidad, correspondientes.

$$\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial V_{Cl^-}} = \frac{\text{Peq}(Cl^-)c_3}{V} = 4,917\ 15\ \text{g/mL L}$$

$$\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial V_{B(Cl^-)}} = -\frac{\text{Peq}(Cl^-)c_3}{V} = -4,917\ 15\ \text{g/mL L}$$

$$\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial c_3} = \frac{(V_{Cl^-} - V_{B(Cl^-)})\text{Peq}(Cl^-)}{V}$$

$$\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial V} = -\frac{(V_{Cl^-} - V_{B(Cl^-)})c_3\text{Peq}(Cl^-)}{V^2} = -0,880\ 17\ \text{g/mL L}$$

$$\frac{\partial \gamma_{Cl^-}}{\partial \text{Peq}(Cl^-)} = \frac{(V_{Cl^-} - V_{B(Cl^-)})c_3}{V} = 0,002\ 482\ 64\ \text{eq/L}$$

$$u_{\gamma_{Cl^-}} = \sqrt{(4,917\ 15 * 0,046)^2 + (-4,917\ 15 * 0,045)^2 + (6,346\ 087 * 0,000\ 079)^2 + (-0,880\ 17 * 0,0011)^2 + (0,002\ 482\ 64 * 0,056)^2}$$

$$u_{Cl^-} = 0,322\ 99\ \text{g/L} * 1000\text{mg/g} = 0,33\ \text{mg/L}$$

$$(88,02\ \text{con incertidumbre de } 0,33)\ \text{mg/L}$$

Tabla 9. Resumen de las fuentes de incertidumbre de la titulación de la muestra de cloruros.

| Fuente de incertidumbre | Valor | Unidades | u_s | Unidades |
|-------------------------|-------|----------|-------|----------|
| V_{Cl^-} | 18 | mL | 0,046 | mL |

| | | | | |
|----------------|-------------|------|-----------|------|
| $V_{B(Cl^-)}$ | 0,1 | mL | 0,045 | mL |
| c_3 | 0,013 869 5 | eq/L | 0,000 079 | eq/L |
| $P_{eq(Cl^-)}$ | 35,453 | g/eq | 0,001 1 | g/eq |
| V | 100 | mL | 0,056 | mL |

4.6. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la concentración $c_3=c_2$, considerando la repetibilidad de la titulación de la muestra de cloruros con disolución de nitrato de plata.

Tabla 10. Repetibilidad de la titulación del nitrato de plata.

| Volumen de nitrato de plata | γ_{Cl^-} (mg/L) |
|-----------------------------|------------------------|
| 18,0 | 88,017 05 |
| 18,1 | 88,508 77 |
| 17,8 | 87,033 62 |
| promedio | 87,853 15 |
| n | 3 |
| Sd | 0,751 11 |
| u_s | 0,43 |

$$u_{\gamma_{Cl^-}} = \sqrt{u_{(R)}^2 + u_{(C_{Cl^-})}^2}$$

$$u_{\gamma_{Cl^-}} = \sqrt{(0,32)^2 + (0,43)^2}$$

$$u\gamma_{Cl^-} = 0,54 \text{ mg/L}$$

El valor de la medición de cloruros y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$u\gamma_{Cl^-} = (87,90 \pm 0,54) \text{ mg/L}$$

Considerando un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de 2 se tiene:

$$(87,9 \pm 1,1) \text{ mg/L}$$

4. Tabla de los Componentes de Incertidumbre.

Con un nivel de confianza del 95 %, k es 2.

| No. | Magnitud de entrada Xi | Valor estimado xi | unidades | Fuente de información | Incertidumbre original | Tipo de distribución | ui | Coefficiente de sensibilidad | ciui |
|------|--|-------------------|----------|-----------------------|------------------------|----------------------|---------|------------------------------|---------|
| 1 | Concentración del nitrato de plata, c_1 . | 0.013 869 5 | mol/L | - | - | - | 8.5E-03 | 6.346E+00 | 0.054 |
| 2a | Volumen de nitrato de plata para titular la muestra, V_{Cl_2} . | 18 | mL | - | - | - | 4.5E-02 | 4.917E+00 | 0.22 |
| 2a-1 | Tolerancia del volumen de la bureta | 25 | mL | Especificaciones | 0.075 | B, rectangular | 4.3E-02 | - | - |
| 2a-2 | Repetibilidad del volumen de la bureta | 25 | mL | Mediciones repetidas | 0.032 | A, normal | 1.0E-02 | - | - |
| 2a-3 | Volumen por la diferencia de temperatura en la bureta | 25 | mL | Constante | 0.008 7 | B, normal | 8.7E-03 | - | - |
| 2b | Volumen de nitrato de plata para titular el blanco, $V_{Bl(Cl_2)}$. | 0.1 | mL | - | - | - | 4.4E-02 | -4.917E+00 | -0.22 |
| 2b-1 | Tolerancia del volumen de la bureta | 0.1 | mL | Especificaciones | 0.075 | B, rectangular | 4.3E-02 | - | - |
| 2b-2 | Repetibilidad del volumen de la bureta | 0.1 | mL | Mediciones repetidas | 0.032 4 | A, normal | 1.0E-02 | - | - |
| 2b-3 | Volumen por la diferencia de temperatura en la bureta | 0.1 | mL | Constante | 0.000 048 497 | B, normal | 4.8E-05 | - | - |
| 2c | Volumen de muestra medida, V. | 100 | mL | - | - | - | 7.0E-02 | -8.802E-01 | -0.061 |
| 2c-1 | Tolerancia del volumen de la pipeta | 100 | mL | Especificaciones | 0.08 | B, rectangular | 4.6E-02 | - | - |
| 2c-2 | Repetibilidad del volumen de la pipeta | 100 | mL | Mediciones repetidas | 0.064 7 | A, normal | 2.0E-02 | - | - |
| 2c-3 | Volumen por diferencia de temperatura en la pipeta | 100 | mL | Constante | 0.048 497 | B, normal | 4.8E-02 | - | - |
| 2d | Peso equivalente de cloruro, $P_{eq(Cl_2)}$. | 35 453 | mg/mol | - | 1.154 7 | - | 1.1E+00 | 2.483E-03 | 0.002 9 |
| 2 | c_{Cl_2} de cloruros en la titulación de una muestra | 88.02 | mg/L | - | - | - | 3.2E-01 | - | 3.2E-01 |

| Identificación | Valores | Unidades |
|-------------------|---------|----------|
| Valor medido | 87,85 | mg/L |
| $v_{\gamma Cl_2}$ | 0,54 | mg/L |
| k | 2 | - |
| $U_{\gamma Cl_2}$ | 1,1 | mg/L |
| U_{rel} | 1,23 | % |

| Magnitud de entrada Xi | Valor estimado xi | unidades | Fuente de información | Incertidumbre |
|--|-------------------|----------|-----------------------|---------------|
| Concentración de cloruros en la titulación de una muestra, γ_{Cl_2} . | 88.02 | mg/L | - | 0,32 |
| Repetibilidad de la titulación de la muestra, R. | 87.85 | mg/L | Mediciones repetidas | 0,43 |
| Concentración de masa de cloruros (γ_{Cl_2}) | 87.85 | mg/L | - | 0,5 |

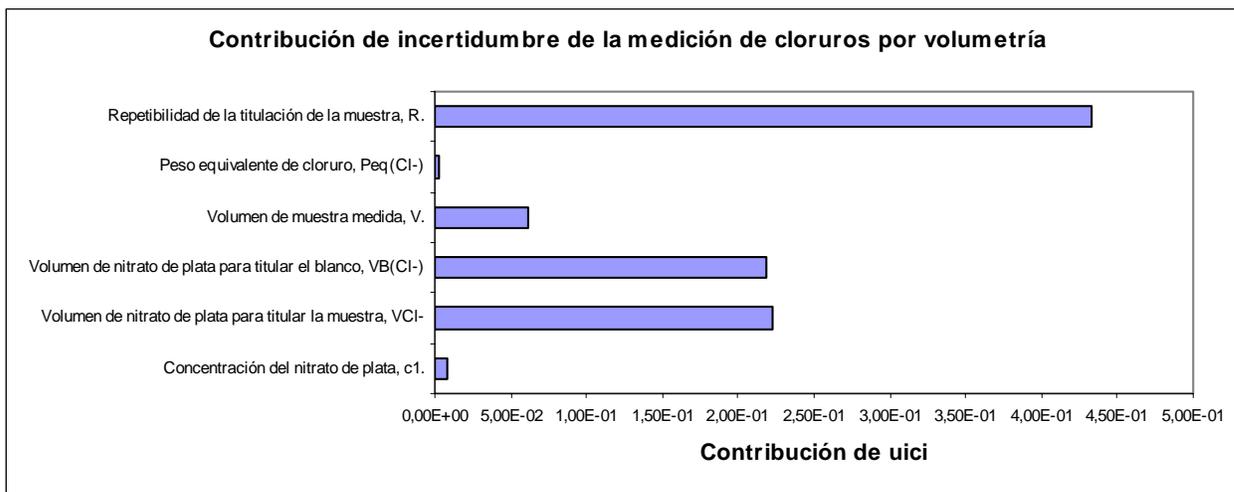


Figura 1. Contribución de incertidumbre en la medición de γ_{Cl^-} empleando titulación volumétrica.

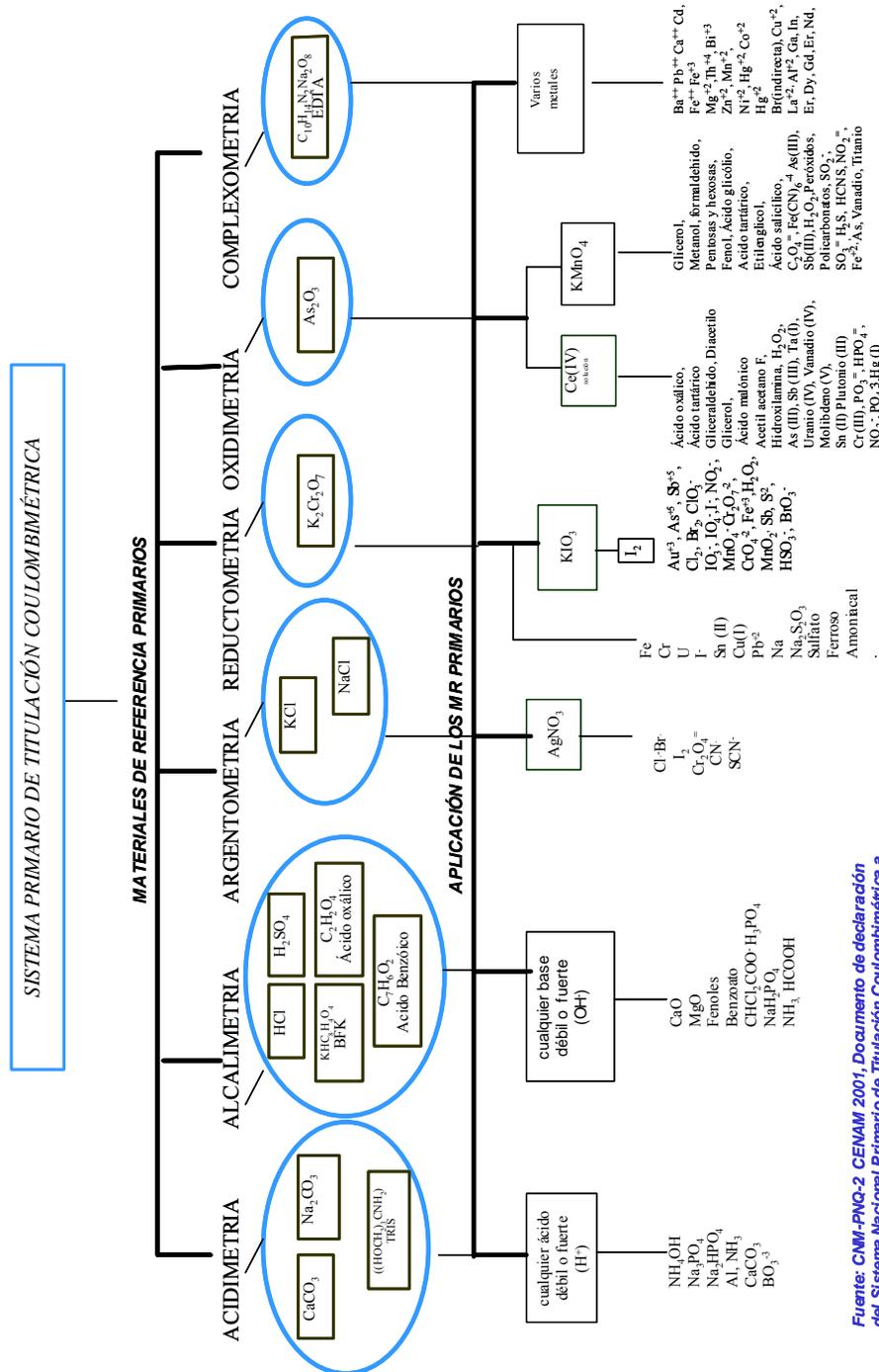
ANEXO 6 BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

A continuación se enlistan algunas de las buenas prácticas de laboratorio para mediciones de titulación volumétrica, considerándolas como medidas preventivas a efectuar con el fin de minimizar la obtención de resultados de operación o de mediciones incorrectas, en lo cual un requisito en común es la documentación de las actividades realizadas con el fin de evidenciar su cumplimiento:

- Disminuir el error por paralaje (hacer la lectura del menisco correctamente)
- Limpiar el material
- Monitorear la temperatura y la humedad relativa
- Verificar el material volumétrico empleado
- Iluminar y contrar el matraz donde se realiza la titulación
- Cuidar la integridad física del material empleado
- Seleccionar los reactivos adecuados considerando su pureza y manejo de los mismos.
- Seleccionar los indicadores, recomendados por el método.
- Asegurar que la llave de bureta no presente fugas.
- Enjuagar la bureta antes de utilizarla con la disolución que va a contener.
- Evitar burbujas de aire antes de ajustar el nivel del menisco de la bureta.
- Adicionar por goteo y no por flujo continuo el titulante.
- Agitar del matraz en forma constante.
- Verificación de titulación de disoluciones.
- Verificar el pH en reacciones que indique el método.
- Etiquetar las disoluciones

- Llevar registro de las actividades realizadas (preparación, titulaciones, verificaciones de balanza, etc.)

ANEXO 7. DIAGRAMA DE USO DE MATERIALES DE REFERENCIA DE TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA.



Fuente: CMI-PNQ-2 CENAM 2001, Documento de declaración del Sistema Nacional Primario de Titulación Coulombimétrica a Corriente Constante.

IDENTIFICACIÓN DE CAMBIOS

| INCISO | PÁGINA | CAMBIO(S) |
|------------------------------------|---------|---|
| PRESENTACIÓN | 3 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| 1 | 6 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| 3.2 | 10 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| 5 | 13 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| 8 | 21 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| 10 | 24 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| Anexo 2: validación y verificación | 39 y 40 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| Anexo 3: Figura 1 | 44 | Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006 |
| Observaciones: | | |