

**GUÍA TÉCNICA SOBRE
TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE
EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS
QUE EMPLEAN LA TÉCNICA DE
MEDICIÓN DE pH**

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 ema, mediante el consenso de sus grupos técnicos de apoyo. La incorporación de estos conocimientos y experiencias a las Guías, las constituyen en referencias técnicas para usarse en la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo.

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

La elaboración de las Guías está vinculada con la responsabilidad que comparten mutuamente los laboratorios acreditados de calibración y de ensayo, de ofrecer servicios con validez técnica en el marco de la evaluación de la conformidad. La calidad de estos servicios se apoya en la confiabilidad y uniformidad de las mediciones, cuyo

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

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

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

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

AGUIAR MEUGNIOT Ricardo, MOVILAB, S.A. DE C.V.
BONILLA LÓPEZ David, SENASICA-SAGARPA
ESPINOSA SALAS Eva E., PEMEX-REFINACION
HERNÁNDEZ RIVERA Rosalba, CIDESI
LÓPEZ AGUILERA Cristina.
MARTÍNEZ COSSÍO Eduardo, PEMEX-REFINACION
MEJÍA SÁNCHEZ Dimas, SENASICA-SAGARPA
MONROY MENDOZA Marcela, CENAM
PÉREZ CASTORENA Alejandro, CENAM
REYES DEL VALLE Adrián, CENAM
ROSAS GARCÍA Eva, entidad mexicana de acreditación a.c.
SÁNCHEZ MEDINA María Esther, PEMEX-REFINACION
TAPIA HERNÁNDEZ Alfredo Marcos.

ÍNDICE

Página

PRESENTACIÓN	2
GRUPO DE TRABAJO QUE PARTICIPÓ EN LA ELABORACIÓN	4
ÍNDICE	5
1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA	7
2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA	8
2.1 Principio de medición de pH	8
3. MENSURANDO	9
3.1 Intervalo de trabajo de los métodos de medición	9
3.2 Incertidumbre	9
4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN	10
4.1 Sistema de Medición	10
4.2 Método de Medición	10
4.3 Procedimiento de Medición	11
4.4 Competencia Técnica del Analista	12
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS	13
5.1 Confirmación Metrológica (CM)	13
5.2 Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA)	15
5.3 Casos particulares	15
6. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN	15
6.1 Trazabilidad, calibración, patrones y Materiales de Referencia Certificados (MRC)	15
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	18
7.1 Elementos de la incertidumbre de la medición	19
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	20
9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO	22
10. BIBLIOGRAFÍA	22
11. AGRADECIMIENTOS	23
12. ANEXOS	24
Anexo 1 Tabla de trazabilidad de mediciones de pH	24
Anexo 2 Glosario de Términos	25
Anexo 3. Ejemplo de Confirmación Metrológica de una Balanza Analítica	38
Anexo 4. Ejemplo de CEIMA para un medidor de pH	43

Anexo 5. Evaluación de incertidumbre por calibración en dos puntos	45
Anexo 6. Buenas Prácticas de Laboratorio	49

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 la certificación de 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 pH para lograr medidas con incertidumbre y trazabilidad confiables.

La “Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Químicas que emplean la técnica de medición de pH” no reemplaza ni total, ni parcialmente, a los documentos de referencia en que se fundamentan las políticas de trazabilidad e incertidumbre de la ema. La aportación de criterios técnicos de esta Guía específica sirve de apoyo en la aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006. La consistencia de esta Guía con esta norma y con los demás documentos de referencia apoya para 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

El propósito de esta Guía Técnica es mostrar los aspectos relacionados con la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones obtenidas al emplear un sistema de medición de pH calibrado en dos puntos, en disoluciones acuosas ($\leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$). Los sistemas que incluyan disolventes mixtos parcialmente acuosos, mediciones biológicas, solventes de agua pesada y mediciones a alta temperatura ($>50 \text{ }^\circ\text{C}$) están excluidos de esta Guía, en virtud de que los valores de fuerza iónica para estos sistemas son mayores a $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, entre otros factores¹.

2.1 Principio de medición de pH.

Esta Técnica de Medición se fundamenta en la existencia de una diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio, expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones.

En esta técnica de medición, se utiliza un electrodo de membrana de vidrio y un electrodo de referencia, o bien un electrodo combinado. Debido a que los electrodos tienen un comportamiento imperfecto, es preciso calibrar el sistema de medición de pH con dos disoluciones patrón. Para ello, se sumergen los electrodos sucesivamente en dos disoluciones patrón de pH, (P1 y P2), a la misma temperatura que la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, pH(X), satisfaga la relación:

$$\text{pH}(P_1) < \text{pH}(X) < \text{pH}(P_2):$$

Electrodo de referencia || Disolución P₁ || Electrodo de vidrio (fem = E(P₁))
Electrodo de referencia || Disolución P₂ || Electrodo de vidrio (fem = E(P₂))

¹ Measurement of pH. Definition, Standards, And Procedures, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002. R. P. Buck (Chairman), S. Rondinini (Secretary), A. K. Covington (Editor), F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, And G. S. Wilson

3. MENSURANDO

El pH (definido como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad del ión hidronio) de una disolución acuosa.

Por ejemplo, “El pH de la muestra de agua residual es 4,01 unidades de pH a 25 °C”

Los evaluadores deben solicitar a los laboratorios la identificación clara y precisa del (los) mensurando(s) sujetos al alcance de la acreditación incluidos en los métodos de medición que utilizan las técnicas de medición objeto de esta guía deben estar clara y precisamente identificados, empleando el formato de la tabla del Anexo 1.

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

3.1 Intervalo de trabajo de los métodos de medición

El intervalo de trabajo se refiere al valor o al conjunto de valores del mensurando que se obtienen típicamente al aplicar el método de medición. El intervalo de medición se describe con el valor mínimo y el valor máximo del conjunto de valores.

El evaluador debe solicitar al laboratorio evidencia de que el intervalo de trabajo en el que se desarrolla esta metodología debe estar claramente expresado.

Por ejemplo

El pH esperado para la disolución problema, pH(X), debe satisfacer la relación: $pH(P_1) < pH(X) < pH(P_2)$.

3.2 Incertidumbre

Se refiere al valor de incertidumbre de medición del mensurando que es indispensable asegurar para evaluar apropiadamente la conformidad con los requisitos de la norma o del servicio.

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

Para el caso de las acreditaciones iniciales, ampliaciones, actualizaciones de métodos de ensayo o renovaciones hacia la NMX-EC-17025-IMNC-2006, 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.

En el Anexo 5 se encuentra un ejemplo de estimación de incertidumbre para mediciones de pH llevadas a cabo de acuerdo a la norma NMX-AA-008-SCFI-2000.

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 de pH que influyan sobre la trazabilidad y el valor de la incertidumbre de la medición

Ejemplo

- Medidor de pH
- Electrodo de referencia y de vidrio, o bien electrodo combinado
- Balanza analítica, calibrada, si aplica
- Materiales de referencia certificados
- Termómetro, calibrado

El material volumétrico que se utilice para la preparación de los materiales de referencia de trabajo debe ser calibrado y verificado regularmente, salvo que dichas disoluciones sean preparadas gravimétricamente.

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

4.2 Método de Medición

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

El evaluador debe solicitar a los laboratorios los métodos de medición que incluyan mediciones de pH, que soliciten acreditar y que sean apropiados para los ensayos.

Ejemplo

Método para la medición de pH en disoluciones acuosas calibrando en dos puntos

El método de medición consiste en efectuar la calibración mediante los ajustes apropiados del medidor de pH para que las lecturas proporcionadas por dicho equipo, sean las mismas que los valores de pH asignados a los patrones utilizados a la temperatura de la medición. Este procedimiento permite compensar las deficiencias de respuesta del electrodo de vidrio.

Para medir el valor de pH de la disolución problema, se sumergen los mismos electrodos ya calibrados en dicha disolución.

El medidor de pH calibrado permite obtener el valor de pH por lectura directa asumiendo que:

- ✓ Existe una relación lineal entre pH y la diferencia de potencial en el intervalo de pH definido por P_1 y P_2 ,
- ✓ la temperatura de los materiales de referencia certificados (MRC) y la muestra es la misma,
- ✓ el potencial de unión líquida es el mismo para las disoluciones patrón de pH y la disolución problema. En estas condiciones, la relación entre el valor de pH de la disolución problema y el de las disoluciones patrón es:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (\text{pH}(P_2) - \text{pH}(P_1))$$

$\text{pH}(X)$ Valor de pH de la muestra X

$\text{pH}(P_1)$ Valor de pH del MRC 1

$\text{pH}(P_2)$ Valor de pH del MRC 2

$E(X)$ Diferencia de potencial medida para la muestra X

$E(P_1)$ Diferencia de potencial medida para el MRC 1

$E(P_2)$ Diferencia de potencial medida para el MRC 2

Esta relación que corresponde a una medición del pH de la disolución problema por interpolación entre los valores de las disoluciones patrón utilizadas, no requiere que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca la ley de Nernst. La eficiencia electromotriz del electrodo debe ser mayor o igual al 95%.

4.3 Procedimiento de medición.

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

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

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 medición de pH son:

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

1. Material volumétrico, si aplica

Etapa de Preparación de la muestra:

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

Etapa de medición:

4. MRC (calibrante)
5. Controles de Calidad en caso aplicable (muestras de control de calidad y réplicas).
6. Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA), donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).
7. Temperatura de medición

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

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 repetibilidad, error 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 bibliográfica reconocida

5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

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

Es importante que los instrumentos de medición se mantengan bajo control, con la finalidad de evaluar su desempeño y cumplir con los requisitos de la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [2], que 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] y la Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos (CEIMA) [7].

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

5.1 Confirmación Metrológica (CM)

Las Características Metrológicas del Equipo de Medición (CMEM) son factores que contribuyen a la incertidumbre de 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.

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 metrológicas del equipo de medición (CMEM) consideradas en el proceso de CM.

Ejemplo de documentos que contengan CMEM:

Certificado de calibración, Informe de calibración.

El evaluador debe solicitar los registros de la Verificación Metrológica.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El evaluador debe solicitar al laboratorio los procedimientos ó protocolos de CEIMA para el sistema de medición de pH, según se establece en el Anexo 3, en el cual se incluyan todas las etapas, así como evidencia de su cumplimiento.

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

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

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

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

5.3 Casos particulares

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

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

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

6. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN

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

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 eslabón preferentemente.
- f. La referencia al organismo responsable de la calibración, de la certificación del material de referencia, de la realización del método de referencia, o del Sistema de medición de referencia, en cada eslabón.

En el caso de la medición de pH, cuando no se cumplen las condiciones enunciadas en el alcance de la técnica de medición (disolventes mixtos parcialmente acuosos, mediciones biológicas, solventes de agua pesada y mediciones a una temperatura mayor a 50 °C), el mensurando está definido por el método de medición, en tales casos se deben aplicar estrictamente estos métodos. La trazabilidad del valor de pH es establecida al método por medio del uso de MRC en el procedimiento de medición y el establecimiento de la trazabilidad al SI de cada una de sus magnitudes de influencia, por medio de los patrones correspondientes.

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.

El evaluador debe solicitar que los Materiales de Referencia Certificados utilizados para mediciones de pH 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.

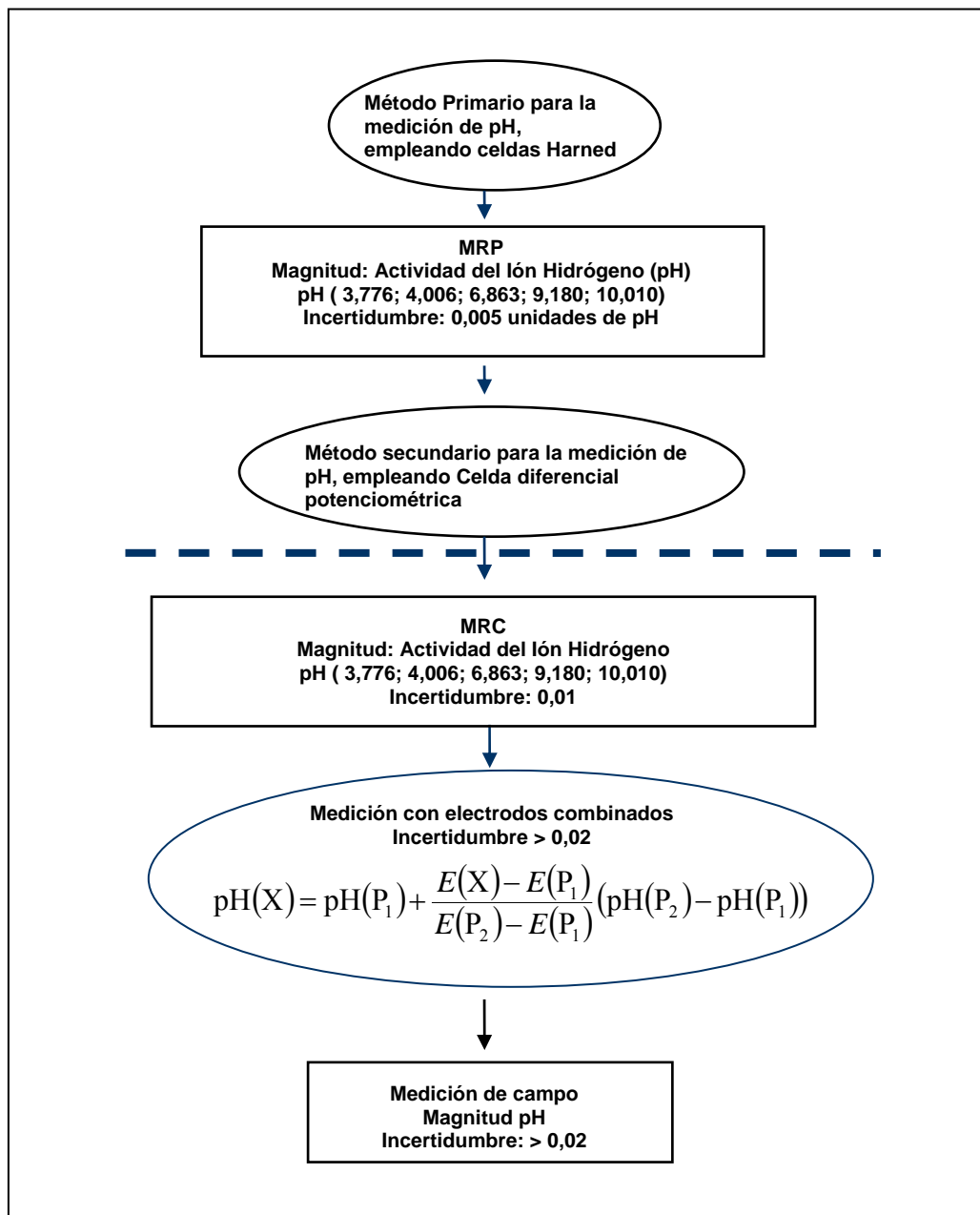
El evaluador debe revisar los mecanismos que el laboratorio tiene para mantener la trazabilidad, como el uso de patrones, con los propósitos de:

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

Ejemplo de carta de trazabilidad en medición de pH:



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, no conforme.*

7.1 Elementos de la incertidumbre 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 incertidumbre 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 de pH el laboratorio debe estimar la incertidumbre con base al punto 4.2.1 considerando las magnitudes de entrada del modelo matemático.

El evaluador debe revisar cómo el laboratorio determina sus principales fuentes de incertidumbre, algunas están señaladas en la Tabla 1, pero pueden variar 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 pH en disoluciones acuosas.

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

Tabla 7-a

Etapa operativa	Fuentes de incertidumbre
1. Submuestra	Toma de muestra
2. Método de preparación de la muestra	dilución
3. Preparación de la disolución amortiguadora a partir de un MRC	MRC, diluciones, algoritmo de procesamiento de datos
4. Medición	Repetibilidad, reproducibilidad

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

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

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

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

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

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

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

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

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

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

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

Para el caso de las acreditaciones iniciales, renovaciones, ampliaciones o actualizaciones de métodos de ensayo en la NMX-EC-17025-IMNC-2006, 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.

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

SITUACIÓN	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 analista u operador	Parcial

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

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 todos los casos deberá referirse al 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 (BPL) que se siguen en la operación del laboratorio, las cuales deben estar referidas y aplicadas dentro de su sistema de calidad.

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

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

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

- [8] Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. CNM-MRD-PT-030, CENAM, 1998.
- [9] Measurement of pH. Definition, Standards, And Procedures, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200, 2002. R. P. Buck (Chairman), S. Rondinini (Secretary), A. K. Covington (Editor), F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, And G. S. Wilson
- [10] Estimation of uncertainty in routine pH measurement. Accred Qual Assur (2002) 7:242-249, I. Leito et al
- [11] NMX-AA-008-SCFI-2000 (Análisis de Agua - Determinación del pH - Método de Prueba)
- [12] 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:

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

MONROY MENDOZA Marcela, CENAM

PÉREZ CASTORENA Alejandro, CENAM

REYES DEL VALLE Adrián, CENAM

12. ANEXOS

Anexo 1 Tabla de trazabilidad de mediciones de pH

No. (1)	NOMBRE DE LA PRUEBA (2)	SUBCOMITÉ (3)	MATRIZ (5)	MENSURANDO			REFERENCIA		TÉCNICA DE MEDICIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANALITO, COMPUESTO Ó PARÁMETRO (4)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	DETERMINACIÓN DEL pH	AGUA	DISOLUCIÓN ACUOSA		pH	1	NMX-AA-008-SCFI-2000		MEDICIÓN DE pH

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

SISTEMA DE MEDICIÓN (11)	INSTRUMENTO, EQUIPO Y/O MATERIAL VOLUMÉTRICO CALIBRADO (12)	VALIDACIÓN DE MÉTODO DE MEDICIÓN (13)	CEIMA / CONFIRMACIÓN METROLÓGICA (14)	TRAZABILIDAD (15)			ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE (16)	OBSERVACIONES
				MRC o Patrón de Referencia	MÉTODO DE REFERENCIA	INSTRUMENTO		
MEDIDOR DE pH - ELCTRODO COMBINADO	MEDIDOR DE pH - ELCTRODO COMBINADO	si	CEIMA	Si			Sí	

- (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 un ensayo (prueba).	El evaluador lo debe solicitar como documento de referencia, (generalmente una norma, indicado en el alcance de la acreditación) para compararlo con el procedimiento interno.
Método de medición	Secuencia lógica de operaciones, <u>descrita genéricamente</u> , usada en la realización de mediciones	Se encuentra descrito generalmente dentro del documento de referencia. El evaluador no lo debe solicitar.
Procedimiento de medición	Conjunto de operaciones, <u>descritas específicamente</u> , usadas en la realización de <u>mediciones particulares</u> de acuerdo a un método dado.	Se encuentra descrito específicamente dentro del procedimiento interno.
Procedimiento Interno, PNT, Instructivo Técnico, Protocolo interno, entre otros.	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 en sitio.

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

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

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’]

LIMITE DE DETECCION: 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:

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

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

[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 éstos puedan ser relacionados 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 de Confirmación Metrológica de una Balanza Analítica.

Requisitos metrológicos del cliente (RMC)

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

Adicionalmente a esto, requiere medir con una con una resolución de 0,01mg, una repetibilidad de 0,03 mg y una incertidumbre de 0,04 mg. También requiere que los RMC sean consistentes en intervalos de 20 en 20 g.

Tabla 1

RMC	
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g
Incertidumbre	$\leq 0,000\ 40$ g
Repetibilidad	$\leq 0,000\ 03$ g
Resolución	0,000\ 01 g

Especificaciones del proveedor.

La persona encargada de hacer la compra de la balanza analítica encuentra que en el mercado puede adquirir una balanza con las siguientes especificaciones del equipo: alcance nominal de 210 g con resolución de 0,01mg, una repetibilidad $\leq 0,025$ mg, linealidad $\leq 0,1$ mg.

Tabla 2

Especificaciones	
Intervalo de trabajo	(0 – 210)g
Incertidumbre	$\leq 0,000\ 1$ g
Repetibilidad	$\leq 0,000\ 025$ g
Resolución	0,000\ 01 g

Características metrológicas del equipo de medición (CMEM)

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

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

Prueba de carga excéntrica:

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

Resolución	Carga	Variación máxima
0,02 mg	100 g	0,16 mg

Pruebas de repetibilidad:

Resolución	Carga	Repetibilidad
0,01 mg	100g	0,000 01 g
0,01 mg	200g	0,000 04 g

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

Tabla 3

Carga nominal (g)	Corrección (g)	Incertidumbre (g)
20	- 0,000 06	0,000 08
40	-0,000 12	0,000 09
60	-0,000 20	0,000 09
80	-0,000 25	0,000 11
100	-0,000 29	0,000 09
120	-0,000 32	0,000 11
140	-0,000 36	0,000 12
160	-0,000 37	0,000 12
180	-0,000 36	0,000 15
200	-0,000 34	0,000 12

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

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).

Ejemplo:

Tabla 4

	RMC	CMEM	Verificación metrológica
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200)g	Cumple
Incertidumbre	$\leq 0,000 40$ g	Máximo 0,000 15 g	Cumple
Repetibilidad	$\leq 0,000 03$ g	Máxima 0,000 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	0,000 03 g

Pruebas de repetibilidad:

Resolución	Carga	Repetibilidad
0,01 mg	100g	0,000 01 g
0,01 mg	200g	0,000 02 g

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

Tabla 5

Carga nominal (g)	Corrección (g)	Incertidumbre (g)
20	- 0,000 06	0,000 08
40	-0,000 12	0,000 09
60	-0,000 20	0,000 09
80	-0,000 25	0,000 11
100	-0,000 29	0,000 09
120	-0,000 32	0,000 11
140	-0,000 36	0,000 12
160	-0,000 37	0,000 12
180	-0,000 36	0,000 15
200	-0,000 34	0,000 12

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

Verificación metrológica

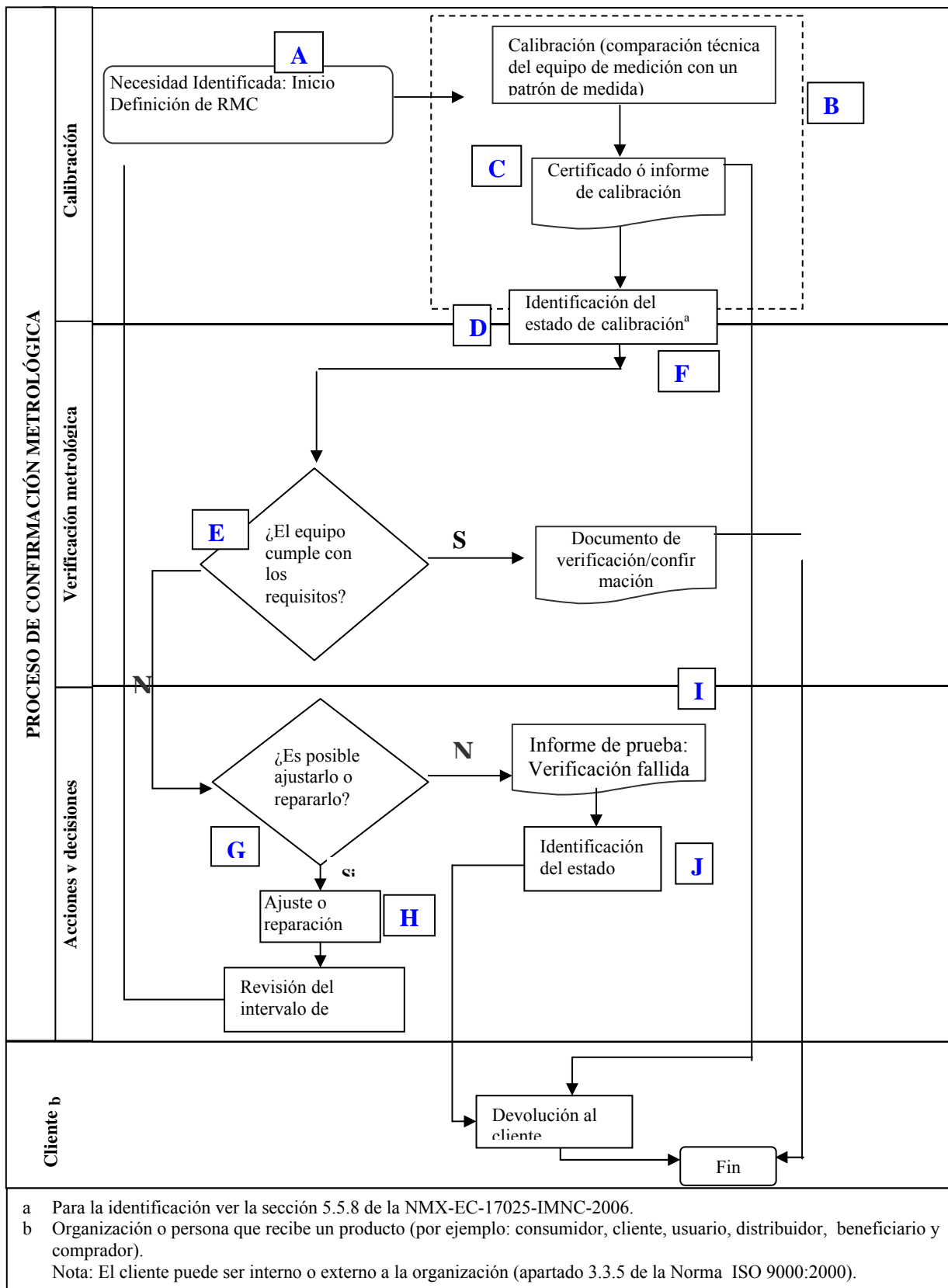
Se comparan las CMEM y los RMC (E).

Tabla 6

	RMC	CMEM	Verificación metrológica
Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200)g	Cumple
Incertidumbre	\leq 0,000 40 g	Máximo 0,000 15 g	Cumple
Repetibilidad	\leq 0,000 03 g	Máxima 0,000 02 g	Cumple
Resolución	0,000 01 g	0,00001 g	Cumple

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

FIGURA 1. DIAGRAMA DEL PROCESO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA



Anexo 4. Ejemplo de CEIMA para un medidor de pH

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

Uso propuesto: Medición de pH en agua de acuerdo a la Norma NMX-AA-008-SCFI-2000 (Análisis de Agua - Determinación del pH - Método de Prueba)

CALIFICACIÓN DE UN SISTEMA DE MEDICIÓN DE PH. CEIMA.

Especificación Funcional	CD	CI	CO	CdD
Inspección visual del electrodo (Altura de la disolución de relleno sobre la membrana)		X	X	X
Tiempo de respuesta del electrodo (Depende del uso propuesto entre 10 s y 60 s, por ejemplo)	X	X	X	X
Resolución (0.1, 0.01 ó 0.001 unidades de pH)	X	X		
Corrección automática de temperatura (de acuerdo a la ecuación de Nerst)	X	X	X	X
Número de puntos de calibración (al menos dos puntos)				
Puntos de calibración libres (el usuario introduce el valor de referencia del MR o MRC para la calibración)	X	X		
Sensibilidad (Relación entre la pendiente práctica de la curva de calibración y la teórica de la ecuación de Nerst)		X	X	X

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

Anexo 5. Evaluación de incertidumbre por calibración en dos puntos

Objetivo

Estimar la incertidumbre en la medición del pH de una disolución acuosa empleando un medidor de pH calibrado en dos puntos.

Método

Método para la medición de pH en disoluciones acuosas calibrando en dos puntos

El método de medición consiste en efectuar la calibración mediante los ajustes apropiados del medidor de pH para que las lecturas proporcionadas por dicho equipo, sean las mismas que los valores de pH asignados a los patrones utilizados a la temperatura de la medición. Este procedimiento permite compensar las deficiencias de respuesta del electrodo de vidrio.

Para medir el valor de pH de la disolución problema, se sumergen los mismos electrodos ya calibrados en dicha disolución.

El medidor de pH correctamente calibrado permite obtener el valor de pH por lectura directa asumiendo que:

- Existe una relación lineal entre pH y la diferencia de potencial en el intervalo de pH definido por P_1 y P_2 .
- La temperatura a que se miden los MRC y la muestra es la misma,
- El potencial de unión líquida es el mismo para las disoluciones patrón de pH y la disolución problema.

En estas condiciones, la relación entre el valor de pH de la disolución problema y el de las disoluciones patrón es:

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (pH(P_2) - pH(P_1))$$

$pH(X)$ Valor de pH de la muestra X

$pH(P_1)$ Valor de pH del MRC 1

$pH(P_2)$ Valor de pH del MRC 2

$E(X)$ Diferencia de potencial medida para la muestra X

$E(P_1)$ Diferencia de potencial medida para el MRC 1

$E(P_2)$ Diferencia de potencial medida para el MRC 2

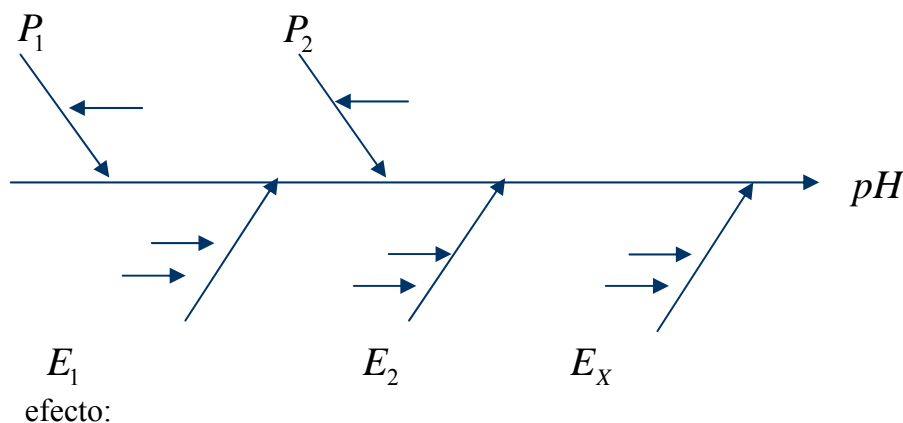
Esta relación que corresponde a una medición del pH de la disolución problema por interpolación entre los valores de las disoluciones MRC utilizadas, no requiere que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca la ley de Nernst. La eficiencia electromotriz del electrodo debe ser mayor o igual al 95%.

Mensurando

El pH (definido como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad del ión hidronio) de una disolución acuosa.

Identificación de las fuentes de incertidumbre

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



Incertidumbre de los MRC (P1 y P2)

De acuerdo al valor asignado en el certificado del MRC, el cual debe cumplir con los requisitos de la Guía ISO 31 la incertidumbre asociada al valor certificado, así como el intervalo de confianza (o factor de cobertura empleado) estarán disponibles. Para este ejemplo, fueron empleados MRC de la más alta calidad metrológica, para los cuales la incertidumbre estándar expandida es 0,005, con un factor de cobertura $k = 2$. La incertidumbre estándar es, por tanto:

$$u = 0,0025$$

Medición de la diferencia de potencial de los MRC P_1 y P_2 ($E(P_1)$ y $E(P_2)$) y la disolución problema ($E(x)$)

La medición de la diferencia de potencial tiene dos fuentes relevantes de incertidumbre:

1. Repetibilidad. La repetibilidad proviene de mediciones independientes del mismo MRC y de la muestra original).
2. Resolución del instrumento. La resolución del instrumento es una característica especificada por el fabricante. Ésta es típicamente 0,1 mV. Si asumimos una distribución rectangular para este componente la incertidumbre asociada a la resolución es $0,1/\sqrt{3} = 0,06$

Evaluación de la incertidumbre combinada

El valor de pH de la disolución problema $pH(x)$ es:

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (pH(P_2) - pH(P_1))$$

Simplificando este modelo empleando las definiciones siguientes:

$$\Delta_M = E(x) - E(P_1)$$

$$\Delta_{Buffer} = E(P_2) - E(P_1)$$

Obtenemos

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}} (pH(P_2) - pH(P_1))$$

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

$$u^2(pHx) = \left[\frac{\partial pHx}{\partial pHs_1} \cdot u(pHs_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial pHx}{\partial pHs_2} \cdot u(pHs_2) \right]^2 + \left[\frac{\partial pHx}{\partial \Delta_{Buffer}} \cdot u(\Delta_{Buffer}) \right]^2 + \left[\frac{\partial pHx}{\partial \Delta_M} \cdot u(\Delta_M) \right]^2$$

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

$$\frac{\delta pH(X)}{\delta pH(P_1)} = 1 - \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}}$$

$$\frac{\delta pH(X)}{\delta pH(P_2)} = \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}}$$

$$\frac{\delta pH(X)}{\delta \Delta_M} = \frac{pH(P_2) - pH(P_1)}{\Delta_{Buffer}}$$

$$\frac{\delta pH(X)}{\delta \Delta_{Buffer}} = (pH(P_2) - pH(P_1)) \frac{\Delta_M}{(\Delta_{Buffer})^2}$$

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

Es instructivo examinar las contribuciones relativas de los diferentes parámetros. Estas contribuciones pueden ser fácilmente visualizadas usando un histograma. La Figura 1 muestra los valores calculados $u(\text{pH}, x_i)$ de la Tabla 1.

En este ejemplo, la incertidumbre en la lectura de la muestra y la lectura de los buffers son por mucho las mayores contribuciones. Así mismo, como puede verse en la tabla, la repetibilidad en esas lecturas tiene un peso mucho mayor que la resolución del instrumento. En conclusión, para este caso, de hacerse un esfuerzo para disminuir la incertidumbre, éste debería enfocarse en la repetibilidad de las mediciones.

Tabla 1. Medición de pH, tabla de contribución de incertidumbres. Se supone el modelo dado en la ec.1, pág 40

Figura 1. Diagrama de Pareto de contribuciones de incertidumbre

Fuente de Incertidumbre	Valor	Unidades	Incertidumbre original	Distribución	Incertidumbre estándar	Coefficiente de sensibilidad	Contribución	Contribución [%]
MRC S1	4.010	pH	0.0050	Normal, k = 2	0.0025	0.140	1.22E-07	0.09%
MRC S2	7.400	pH	0.0050	Normal, k = 2	0.0025	0.860	4.63E-06	3.58%
Lectura de la Muestra	-172.480	mV			0.50	-0.017	7.15E-05	55.36%
Repetibilidad de la lectura de la muestra		mV	0.5	Normal, k = 1	0.50			
Resolución del Inst.		mV	0.1	Rectangular	0.06			
Lectura de los Buffers	-200.500	mV	0.5		0.50	0.015	5.29E-05	40.97%
Repetibilidad de la lectura de los buffers		mV	0.5	Normal, k = 1	0.50			
Resolución del Inst.		mV	0.1	Rectangular	0.06			

Suma Cuadrática **0.0001**
u **0.011**
U (k = 2) **0.023**

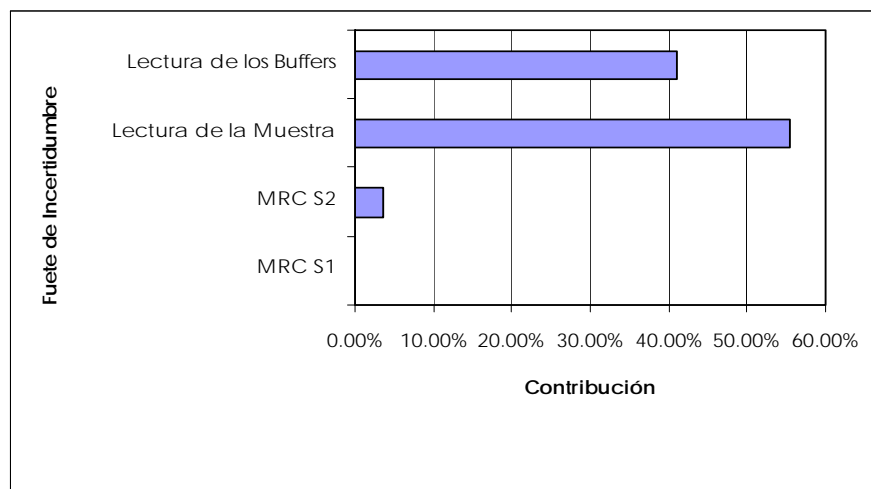


Figura 1. Diagrama de Pareto de contribuciones de incertidumbre

Anexo 6. Buenas Prácticas de Laboratorio

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

- Limpieza del material.
- Confirmación metrológica del material volumétrico, si aplica.
- Seleccionar de reactivos adecuados y manejo de los mismos.
- Usar Materiales de Referencia Certificados.
- Verificar el nivel de la disolución del electrodo de referencia.
- Eliminar las burbujas, si se presentan, en la disolución del electrodo de referencia.
- Al momento de realizar la medición, asegurarse que el orificio de llenado del electrodo de vidrio se encuentre destapado y que tenga disolución en su interior.
- Enjuagar los electrodos entre una medición y otra.
- Evitar frotar el bulbo de vidrio del electrodo
- Registrar las actividades
- Minimizar el error por paralaje (en instrumentos analógicos)
- Registrar la temperatura de las muestras y los MRC
- Verificar la integridad física del material empleado
- Etiquetar disoluciones
- Utilizar MRC vigentes y desechar el MRC caduco
- Aplicar agitación durante la medición, de ser posible

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	9	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	22	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 2: Validación y verificación	36 y 37	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 3: Figura 1	42	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Observaciones:		