

GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEAN LA TÉCNICA DE GRAVIMETRÍA DE MASA

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.

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. MENSURANDO	9
4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN.....	10
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS.....	12
6. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN.....	15
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	18
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	21
9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO	23
10. BIBLIOGRAFÍA	23
11. AGRADECIMIENTOS.....	24
12. ANEXOS.....	25

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 gravimétrica de masa, para lograr medidas con incertidumbre y trazabilidad confiables.

La “Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Gravimetría de Masa” 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 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 las mediciones gravimétricas en donde la finalidad es conocer el valor de la masa de un cuerpo.

La medición de masa para conocer la magnitud de cantidad de sustancia, queda fuera del alcance de esta guía.

2.1 Principio de la técnica de gravimetría de masa.

La masa de un cuerpo se determina midiendo su peso y comparándolo contra el peso de otro objeto cuya masa se toma como referencia.

El peso definido como la fuerza de atracción que ejerce la tierra sobre un cuerpo, es una función de la masa del cuerpo. Esta relación se describe mediante la ecuación de la Segunda Ley de Newton:

$$F = m a$$

Donde

F , es la fuerza de atracción de la gravedad o peso del cuerpo.

m , es la masa del cuerpo

a , es la aceleración de la gravedad

En una balanza, el peso de un objeto se determina por medio de una fuerza que ejerce la balanza hasta equilibrar el peso del objeto.

$$F_x = F_{bal}$$

F_x es el peso del cuerpo que se está midiendo

F_{bal} es la fuerza ejercida por la balanza para equilibrar el peso del objeto

Previamente la fuerza que ejerce la balanza ha sido medida por medio del peso de una masa de referencia

$$F_{bal} = F_{ref}$$

F_{ref} es el peso de la masa de referencia

Igualando F_{ref} y F_{bal} y considerando la Segunda Ley de Newton se tiene:

$$m_x = m_{ref}$$

Siendo m_x la masa del cuerpo que se está pesando, y m_{ref} , la masa de la referencia.

Ejemplo:

Método de medición gravimétrico de masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua.

La medición de sólidos suspendidos totales se basa en la medición cuantitativa de la masa de los sólidos suspendidos totales contenidos en un volumen de agua natural ó residual mediante la filtración de la muestra y el secado del producto filtrado a una temperatura específica, en donde el producto filtrado y seco es pesado.

$$SST = \frac{(m_{SST} - m_c)}{V}$$

donde:

m_{SST} : masa de crisol + filtro +SST a peso constante

m_c : masa de crisol + filtro a peso constante.

V: volumen de muestra

3. MENSURANDO

Un ejemplo de mensurando de las mediciones gravimétricas de masa se describe en la Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas Anexo 1.

Los evaluadores deben solicitar evidencia de la identificación clara y precisa del (los) mensurando(s) sujeto(s) al alcance de la acreditación, incluidos en los Métodos de Medición que utilizan las Técnicas de Medición objeto de esta guía, empleando el formato de la tabla del Anexo 1.

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

Ejemplo, X mg/L (Y lb/100 barriles)

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

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

3.1 Intervalo de trabajo de los métodos de medición.

Los evaluadores deben verificar que los intervalos de trabajo de los métodos de medición que emplean la técnica de gravimetría de masa, estén documentados con evidencia de su determinación en la validación del método (parcial ó total), y estos deben ser coherentes con los criterios de peso constante del método, la resolución, sensibilidad y linealidad de la balanza en el intervalo de medición, considerando el contenedor de la muestra y deben ser coherentes con la aplicación del resultado del ensayo (ver Anexo 2, Glosario de Términos para definiciones correspondientes).

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

Por ejemplo: En la medición de masa de Sólidos Suspendidos Totales contenidos en un crisol de 50 g, teniendo un criterio de peso constante de 0,5 mg y una balanza con una incertidumbre de calibración de 0,2 mg en el intervalo de peso de la muestra, un volumen de muestra de 20 mL, el valor mínimo del intervalo de trabajo no puede ser menor a 35 mg/L (0,5 mg más 0,2 mg de la incertidumbre es igual a 0,7 mg por 1000 entre 20 mL de muestra). El intervalo mínimo de trabajo está basado en el criterio de peso constante, la resolución de la balanza, los factores de dilución y la incertidumbre de la balanza más cercana al peso de la muestra incluyendo el peso del crisol en conjunto con el disco de fibra de vidrio.

3.2 Incertidumbre

Los evaluadores deben verificar la estimación de incertidumbre de los métodos de medición que emplean la técnica de gravimetría de masa, solicitando la documentación que proporcione evidencia de la estimación de incertidumbre por parte del laboratorio, basándose en 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[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 las definiciones de estos conceptos en el capítulo de Glosario de Términos (Anexo 2).

4.1 Sistema de Medición

El evaluador debe solicitar una descripción suficiente de los componentes del sistema de medición gravimétrica de masa que influyan sobre la trazabilidad y el valor de la incertidumbre de la medición.

Ejemplo de los elementos del Sistema de medición de sólidos suspendidos totales en agua:

Para medición de Sólidos Suspendidos Totales en agua:

- Balanza analítica calibrada
- Juego de pesas calibradas
- Estufa
- Elemento filtrante (filtro)
- Termómetro verificado o CM
- Pipeta
- Bomba de vacío
- Mufla
- Desecador/ desecante
- Crisol gooch

Podrían existir otros elementos del sistema como:

- Disolvente puro
- Material volumétrico (calibrado)
- Material de referencia de control

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 capítulo de Glosario de Términos (Anexo 2).

4.3 Procedimiento de medición.

El evaluador debe verificar que los procedimientos de medición (procedimientos internos, instructivos, protocolos, entre otros.) 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 de las mediciones gravimétricas de masa son:

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

1. Balanza

2. Material volumétrico

Etapa de preparación de la muestra:

3. Método de digestión, extracción secado y calcinación los cuales son evaluados con el material de referencia
4. Material volumétrico

Etapa de medición:

5. Balanza
6. Controles de Calidad en caso aplicable (Blancos, muestras de control de calidad, adicionadas y réplicas)
7. Confirmación Metrológica (CM), 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 que se utilice y debe estar fundamentado en dicho método o si no está explícito en el método, no se deben restar los blancos de reactivos.

4.4 Competencia Técnica del Analista.

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

El evaluador debe solicitar al laboratorio los registros que demuestran la competencia técnica de todos y cada uno de los analistas que realizan la medición, los criterios de aceptación y rechazo así como 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 metroológicos 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 utilizan 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 metroológicos 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 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 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)

Para el caso de esta Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Gravimetría de Masa NO APLICA CEIMA.

5.3 Casos particulares

El material volumétrico que se utilice en las diluciones de las 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 termostatos, 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 (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 patrones nacionales o internacionales)
- c. Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Contar con una carta de trazabilidad o esquema en que se evidencie la utilización de patrones trazables a referencias determinadas).
- 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 ó MR y la participación continua en pruebas interlaboratorio, si existen.

Ejemplo: La masa de Sólidos Suspendidos Totales en un volumen de agua residual debe tener trazabilidad de las magnitudes de masa y volumen, mediante la calibración de la balanza y el material volumétrico por laboratorios acreditados.

El evaluador debe solicitar que los patrones (juego de pesas, balanza y materiales de referencia certificados) utilizados en las mediciones que emplean la técnica de Gravimetría de masa proporcionen trazabilidad a patrones nacionales del 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 rutas 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 Gravimetría de Masa.

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

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

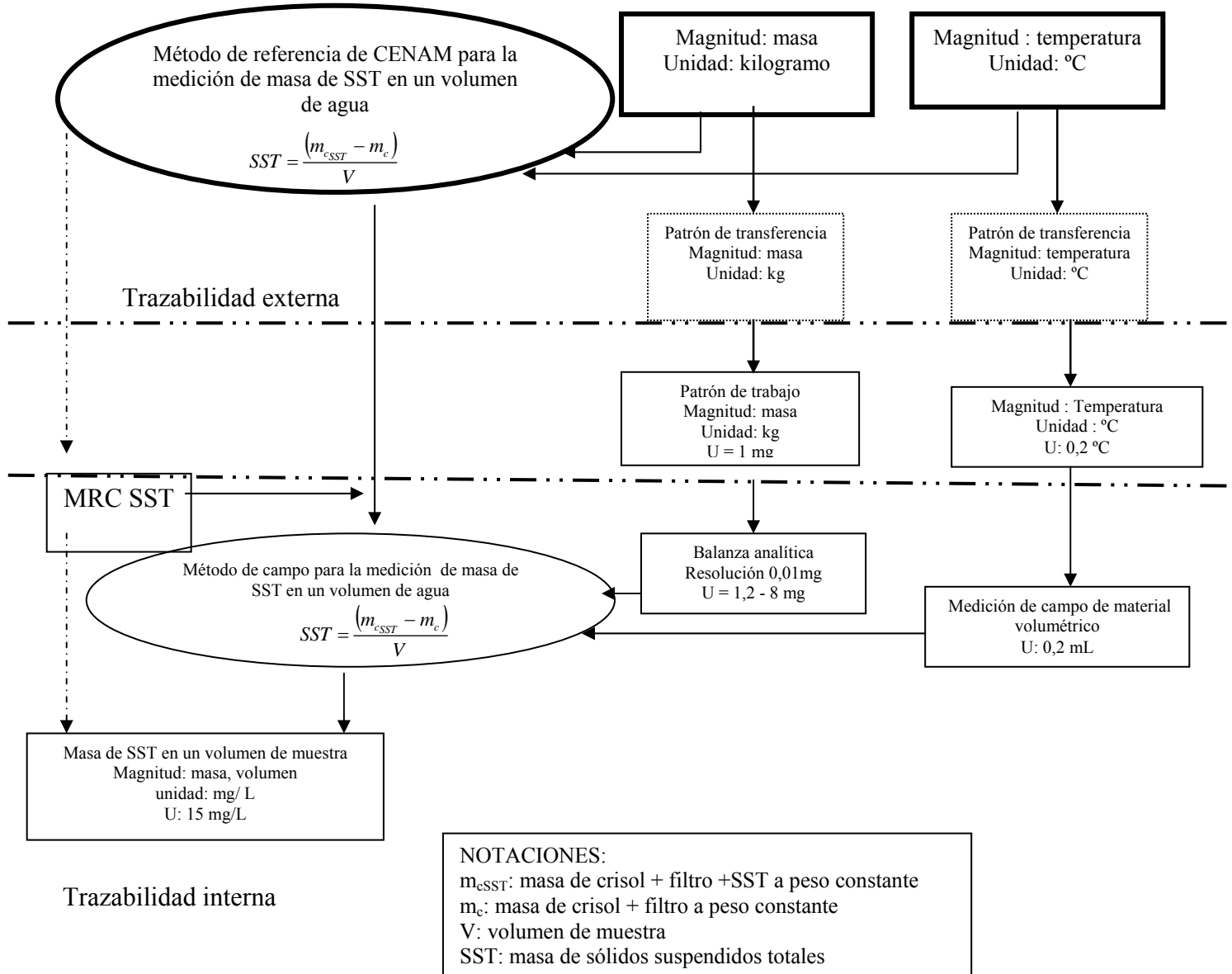
El evaluador debe solicitar:

- La demostración de la trazabilidad mediante el examen detallado de los certificados de calibración de los instrumentos de medición (principalmente

balanza, y material volumétrico), 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 MR ó 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, patrones, MRC y la incertidumbre de medición y en óvalos: el método y el modelo matemático), basadas en los certificados o dictámenes de calibración y una tabla donde se especifiquen los analitos cubiertos por el método de ensayo.

Ejemplo: Carta de trazabilidad para la medición de masa de Sólidos Suspendedos Totales.



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 una expresión matemática acompañada 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.
- Una nota de advertencia sobre el propósito único de ilustración de la tabla presentada y sobre la obligación de cada laboratorio a realizar sus propias pruebas y consideraciones sobre la estimación de la incertidumbre de sus mediciones.

De acuerdo a la Política de Trazabilidad e Incertidumbre de la ema, para mediciones gravimétricas de masa, 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 gravimétrica de masa es generado a partir de un proceso de medición directa.

Ejemplo: Variación de peso en reactivos de diagnóstico.

- 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: Sólidos Suspendidos Totales en agua, según la norma NMX-AA-034-

SCFI-2001, Medición de Extracto Etéreo según la norma NMX-F-089-S-1978, Medición de partículas suspendidas totales en fuente fija según la norma NMX-AA-010-SCFI-2000, Insolubles en heptano, según el Método ASTM-D-3279.

En el ejemplo de Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas (Anexo 1), se presentan algunas fuentes de incertidumbre en la técnica de medición objeto de esta Guía, 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 masa de sólidos suspendidos totales

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

Tabla 1. Principales fuentes de incertidumbre en la medición gravimétrica de masa.

Etapa operativa	Fuentes de incertidumbre	Magnitudes involucradas
1. Submuestreo	Toma de muestra Dilución, Disolución	Volumen, masa
2. Método de preparación de la muestra	Secado Dilución	Volumen
3. Calibración externa	Calibración de material volumétrico* y calibración de balanza analítica	Masa, volumen
4. Medición	Repetibilidad y reproducibilidad Proceso de pesada	Masa

* Existen métodos de prueba en los cuales no se considera el uso de material volumétrico, en estos casos no aplica.

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 no ser considerada en su evaluación.

8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS

Consultar el capítulo de 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 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 recuperación)
11. Incertidumbre (de acuerdo al punto 7 de esta guía)

Para el caso de los métodos de medición gravimétrica de masa los parámetros para realizar una validación total 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 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 de recuperación)
7. Incertidumbre

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 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.

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.

En la tabla 2 se resumen los requisitos que el evaluador deberá 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.

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 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 a nivel de $\mu\text{g/g}$ no son requisitos el límite de cuantificación y el límite de detección.

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 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 para un ejemplo de Buenas Prácticas de Laboratorio.

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] 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>
- [9] "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"; Eurachem / CITAC Guide ; Second Edition; QUAM:2000.P1.

11. AGRADECIMIENTOS

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

CORTÉS COLÍN Rocío E.

HERNÁNDEZ RIVERA Rosalba, CIDESI

MORENO RAMÍREZ Ma. Genoveva, CENAM

PÉREZ CASTORENA Alejandro, CENAM

SEGOVIANO REGALADO Francisco, CENAM

12. ANEXOS

- 1.- Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas de ensayos que se solicita acreditar más comúnmente.
- 2.- Glosario de Términos
- 3.- Ejemplo de Confirmación Metrológica de una Balanza Analítica.
- 4.- Ejemplo de Calificación de Equipos de Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA)
- 5.- Ejemplo de Estimación de Incertidumbre de la masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua.
- 6.- Buenas Prácticas de Laboratorio en Gravimetría de Masa.

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 MEDICIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANALITO, COMPUESTO Ó PARÁMETRO (5)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS Y SALES DISUELTAS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS	AGUA	Aguas Naturales y Residuales	sólidos	masa/volumen	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001		GRAVIMETRÍA
				Sólidos Totales	VOLUMEN	mL			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Totales Volátiles	VOLUMEN	mL			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Suspendidos Totales	VOLUMEN	mL			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Suspendidos Volátiles	VOLUMEN	mL			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcomité
- (4) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, etc.
- (5) Nombre del analito, compuesto o parámetro.
- (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, EQUIPO 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		
Pipeta volumetrica, balanza, estufa, mufla		Si	CEIMA		X		Si	
	PIPETA	CM	CM				Si	
	BALANZA	CM	CM				Si	
	ESTUFA Y MUFLA							
	PIPETA	CM	CM				Si	
	BALANZA	CM	CM				Si	
	ESTUFA Y MUFLA							
	PIPETA	CM	CM				Si	
	BALANZA	CM	CM				Si	
	ESTUFA Y MUFLA							
	PIPETA	CM	CM				Si	
	BALANZA	CM	CM				Si	
	ESTUFA Y MUFLA						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 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’]

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.:

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

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]

MÉTODO 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 termoelectrico 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. Requisitos metrológicos del cliente.

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	0,000 01 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

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

Tabla. 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.

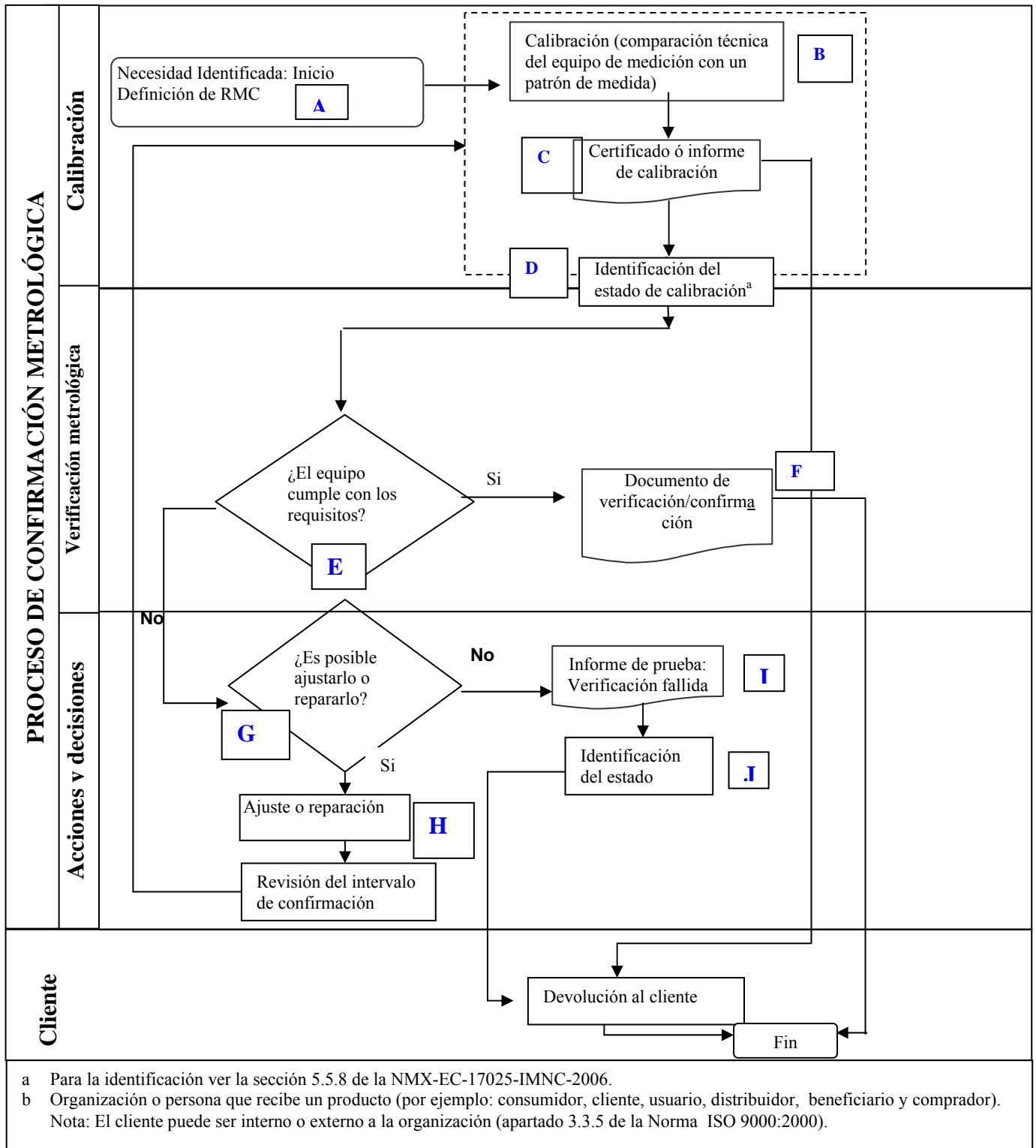


Figura 1. Diagrama del proceso de confirmación metrológica (CM)

4. EJEMPLO DE CALIFICACIÓN DE EQUIPOS DE INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN ANALÍTICA (CEIMA).

Para el caso de esta Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Gravimetría de Masa NO APLICA CEIMA

ANEXO 5. EJEMPLO DE LA ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN DE MASA DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES EN UN VOLUMEN DE AGUA.

1.0. Descripción el método.

La medición de la masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua, se basa en la filtración de la muestra a través de un filtro de fibra de vidrio con un paso de partícula de 1,2 µm para luego ser secado a (104 ± 1) °C hasta peso constante.

1.1 Modelo Matemático en la Medición de masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua.

A continuación se describe el modelo matemático empleado en la medición de la masa de sólidos suspendidos totales.

$$SST = \frac{(m_{c_{SST}} - m_c)}{V} \dots 1)$$

Tabla 1. Fuentes de incertidumbre del proceso de medición de masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua.

SST, masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua		
m_{SST} , masa del crisol + filtro + SST	m_c , masa del crisol + filtro	V , volumen de muestra
<ul style="list-style-type: none"> • Repetibilidad • Linealidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Repetibilidad • Linealidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Calibración ó especificación • Repetibilidad • ΔT, diferencia entre la temperatura de calibración y de trabajo.

2. Fuentes de Incertidumbre del proceso de medición de sólidos suspendidos totales, SST.

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

2.1. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la masa de crisol + filtro, m_c .

2.1.1. Repetibilidad de la pesada.

Debido a que se realizó la repetibilidad de la pesada, se consideran los datos de la tabla 2:

Tabla 2. Repetibilidad de la masa del crisol + filtro, m_c

No. Pesada	m_c	unidades
1	26,42750	g
2	26,42742	g
3	26,42750	g
promedio	26,42747	g
s	0,00005	g
n	3	-
u	0,00003	g

2.1.2 Linealidad de la balanza.

La incertidumbre de la linealidad de la balanza en el intervalo de trabajo es 0,00008 g con un nivel de confianza de 95 %.

$$U = u/2 = 0,00008 \text{ g}/2 = 0,00004 \text{ g}$$

Estimación de la incertidumbre combinada para la masa del crisol + filtro, m_c

$$u_{mc} = 0,00005 \text{ g}$$

2.2. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente a la masa de crisol + filtro + SST, m_{SST} .

2.2.1. Repetibilidad de la pesada.

Debido a que se realizó la repetibilidad de la pesada, se considera la información de la tabla 3:

Tabla 3. Repetibilidad de la masa del crisol + filtro + SST, m_{SST} .

No. Pesada	m_{SST}	unidades
1	26,43428	g
2	26,43423	g
3	26,43430	g

promedio	26,43427	g
s	0,00004	g
n	3	-
u	0,00002	g

2.2.2 Linealidad de la balanza.

La incertidumbre de la linealidad de la balanza en el intervalo de trabajo es 0,00008 g con un nivel de confianza de 95 %, por lo que el factor de cobertura es de 2.

$$U = u/2 = 0,00008 \text{ g}/2 = 0,00004 \text{ g}$$

Estimación de la incertidumbre combinada correspondiente a la masa de crisol + filtro + SST.

$$u_{mSST} = 0,00004622 \text{ g}$$

2.3. Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica de 20 mL con la cual se toma la muestra.

2.3.1. La tolerancia de la pipeta volumétrica de 20 mL es de 0,03 mL y se asume una distribución rectangular:

$$u_{tol} = 0,03/\sqrt{3} = 0,0173 \text{ mL}$$

2.3.2. Estimar la incertidumbre debida a la repetibilidad de llenado de la pipeta volumétrica.

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

La desviación estándar experimental obtenida como repetibilidad del llenado de la pipeta de 20 ml es de 0,0228 mL .

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

$$u_r = 0,0228 \text{ mL}/\sqrt{10} = 0,0721 \text{ mL}$$

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 éste 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 ± 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:

$$u_{\Delta T} = (20 \cdot 4 \cdot 2,1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0,0097 \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = 0,0097 \text{ mL}$$

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

$$u_V = \sqrt{u_{(esp)}^2 + u_{(R)}^2 + u_{(\Delta T)}^2}$$

$$u_V = 0,02112 \text{ mL}$$

2.4. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la masa de SST. Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación (1), se obtiene:

$$u_{SST} = \sqrt{\left(\frac{\partial SST}{\partial m_c} (u_{m_c})\right)^2 + \left(\frac{\partial SST}{\partial m_{SST}} (u_{m_{SST}})\right)^2 + \left(\frac{\partial SST}{\partial V} (u_V)\right)^2 \dots\dots 2}$$

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

$$\frac{\partial SST}{\partial m_{cSST}} = \frac{1}{V} = 0,05 \text{ 1/mL}$$

$$\frac{\partial SST}{\partial m_c} = -\frac{1}{V} = -0,05 \text{ 1/mL}$$

$$\frac{\partial SST}{\partial V} = -\frac{(m_{cSST} - m_c)}{V^2} = -0,00001695 \text{ g/mL}^2$$

Aplicando la ecuación 2 se estima la incertidumbre de la masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua.

$$u_{SST} = 0,0000033978 \text{ g/mL}$$

$$(0,000339 \text{ con incertidumbre de } 0,0000033978) \text{ g/mL}$$

Expresando los sólidos suspendidos totales en mg/L se tiene:

(339,0 con incertidumbre de 3,4) mg/L

Tabla 4. Resumen de las fuentes de incertidumbre de una medición de masa de SST.

Fuente de incertidumbre	Valor	Unidades	u_s	Unidades
m_c	26,42750	g	0,00005	g
m_{SST}	26,43428	g	0,00004	g
V	20	mL	0,02112	mL

3. Estimación de la incertidumbre combinada asociada a la masa de sólidos suspendidos totales, SST considerando la repetibilidad de la medición de la muestra mostrada en la tabla 5.

Tabla 5. Repetibilidad de la medición de SST.

No. Pesada	m_{SST}	m_c	SST	unidades
1	26,43428	26,42750	339,0	mg/L
2	26,43423	26,42742	341,5	mg/L
3	26,43430	26,42750	340,0	mg/L
		Promedio	340,17	mg/L
		s	1,3	mg/L
		n	3	-
		u	0,73	mg/L

Aplicando la ecuación 2 se estima la incertidumbre de la masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua considerando la repetibilidad de la medición.

$$u_{SST} = \sqrt{u_{(r)}^2 + u_{(SST)}^2} \dots\dots 3)$$

$$u_{SST} = 3,399 \text{ mg/L}$$

El valor de la medición de masa de sólidos suspendidos totales en un volumen de agua y su incertidumbre asociada es el siguiente:

$$u_{SST} = (340,17 \pm 3,40) \text{ mg/L}$$

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

$$(340,2 \pm 6,8) \text{ mg/L}$$

4. Tabla de los Componentes de Incertidumbre.

No.	Magnitud de entrada Xi	Valor estimado xi	unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Tipo de distribución	ui	Coefficiente de sensibilidad	cui
1a	Masa de crisol + filtro, m _c	26,427500	g	-	-	-	4,9329E-05	-5E-02	-2,466E-06
1a-1	Repetibilidad	-	-	Mediciones repetidas	0,00005	A, normal	2,8868E-05	-	-
1a-2	linealidad	-	-	Certificado	0,00008	B, normal	4,0000E-05	-	-
1b	Masa de crisol + filtro+ SST, m _{SST}	26,43428	g	-	-	-	4,6188E-05	5E-02	2,309E-06
1b-1	Repetibilidad	-	-	Mediciones repetidas	0,00004	A, normal	2,3094E-05	-	-
1b-2	linealidad	-	-	Certificado	0,00008	B, normal	4,0000E-05	-	-
1c	Volumen de muestra, V.	20	mL	-	-	-	2,1120E-02	-1,695E-05	-3,580E-07
1c-1	Tolerancia del matraz volumétrico	20	mL	Especificaciones	0,03	B, rectangular	1,7321E-02	-	-
1c-2	Repetibilidad de llenado del matraz volumétrico	20	mL	Mediciones repetidas	0,0228	A, normal	7,2100E-03	-	-
1c-3	Diferencia de temperatura	20	mL	Constante	0,0036995	B, rectangular	9,6995E-03	-	-
1	Masa de SST en un volumen de agua, SST.	339	mg/L	-	-	-	3,3978E+00	1E+00	3,3978

Magnitud de entrada Xi	Valor estimado xi	unidades	Fuente de información	Incertidumbre
Masa de SST en una muestra, SST.	339,000	mg/L	-	3,398
Repetibilidad de la medición de masa de SST en la muestra, r.	340,17	mg/L	Mediciones repetidas	0,073
Concentración de masa de SST en la muestra, SST	340,17	mg/L	-	3,399

Con un nivel de confianza del 95% el factor de cobertura k es 2.

Identificación	Valores	unidades
Valor medido	340,2	mg/L
v_{SST}	3,4	mg/L
k	2	-
U_{SST}	6,8	mg/L
U_{rel}	2,00	%

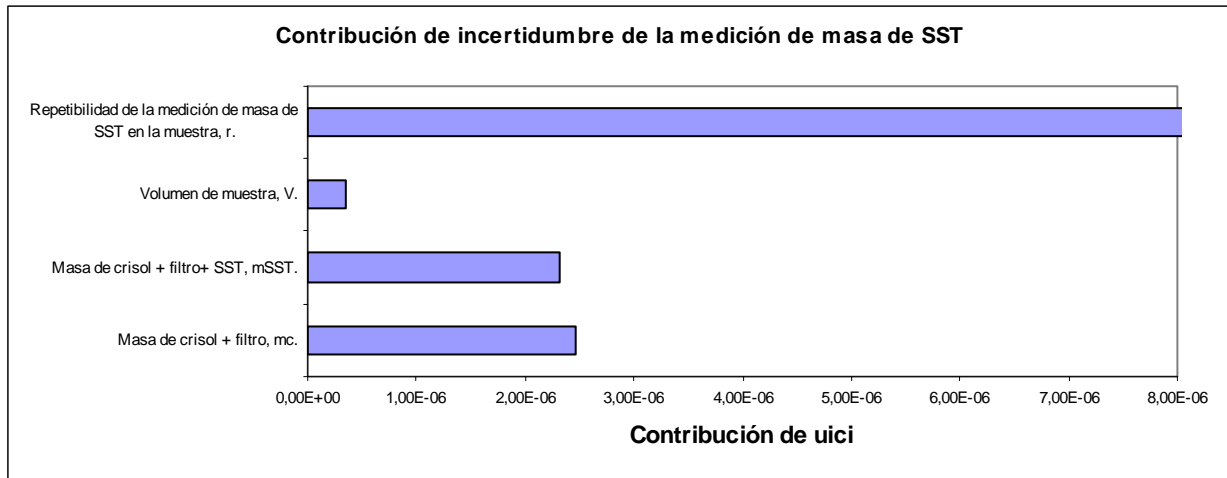


Figura 1. Contribución de incertidumbre en la medición de SST empleando gravimetría de masa.

ANEXO 6. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO EN GRAVIMETRÍA DE MASA

A continuación se enlistan algunas de las Buenas Prácticas de Laboratorio para gravimetría de masa:

a) BALANZAS:

Debido a la sensibilidad de las balanzas, deberán de encontrarse en condiciones adecuadas para su funcionamiento, razón por la cual, el lugar destinado a albergarlas debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Las balanzas deben estar colocadas en una habitación que esté expuesta a la menor cantidad de vibraciones con un solo acceso y el mínimo número de ventanas.
- Monitoreo y/o control de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa). La temperatura ambiente debe mantenerse con un intervalo de variación de ± 4 °C y la humedad relativa debe oscilar entre 45 y 60 %.
- No colocar las balanzas cerca de acondicionadores de aire ó aparatos con ventiladores.
- Las balanzas deben estar colocadas sobre una mesa libre de vibraciones.
- Eliminar la estática, antes de realizar la pesada.
- La mesa utilizada debe quedar únicamente reservada para la balanza.
- Situar lo más cerca posible los desecadores de las balanzas.
- Los desecadores deben ser de tamaño suficiente para que ninguna muestra quede fuera.
- Escoger el desecante adecuado para el desecador, partiendo del concepto que no contamine la muestra contenida en el desecador y que permanezca libre de

humedad por un período de tiempo mayor que el que la muestra permanezca en el desecador, para que cumpla bien su función.

- Mantener los desecadores sellados mientras las muestras se encuentren contenidas en él.

Al utilizar la balanza se deben cuidar los siguientes requisitos:

- Verificar que la burbuja de nivel de la balanza se encuentre centrada.
- Realizar una verificación diaria de la balanza y mantener los registros.
- Al emplear la balanza se debe procurar cerrar lentamente las puertas de corte de aire, ya que los movimientos bruscos pueden causar desajustes, sobre todo en las microbalanzas.
- La frecuencia con la que se deberán calibrar y el programa de mantenimiento de la balanza se establece de acuerdo a su uso.
- No manipular los objetos directamente con los dedos, se deben utilizar pinzas ó guantes de material plástico para evitar contaminar los materiales con la grasa de las manos.
- Utilizar crisoles que no sufran descomposición química con las muestras utilizadas y debido a su tratamiento de análisis.
- Seleccionar el tipo de papel filtro necesario dependiendo el Método de Medición.

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	7	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	23	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 2: Validación y verificación	37 y 38	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 3: Figura 1	43	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Observaciones:		