

**GUÍA TÉCNICA SOBRE
TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE
EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS
QUE EMPLEAN LA TÉCNICA DE
ESPECTROFOTOMETRÍA DE
ULTRAVIOLETA-VISIBLE**

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.

ÁLVAREZ TAPIA Rubén, LABORATORIO SAS

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 MÉXICO, S.A. DE C.V.

ESPINOSA SALAS Eva E., PEMEX Refinación.

ESPINOSA RODRÍGUEZ Irene.

GARCÍA GÓMEZ Ma. 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.

MEJÍA SÁNCHEZ Dimas, SENASICA-SAGARPA

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

MORENO RAMÍREZ Ma. Genoveva, CENAM

MURAIRA MARTÍNEZ Lucía. CFPPNL Laboratorio Central Regional de Monterrey

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

SALDAÑA SCHELESKE Juan Francisco.

SÁNCHEZ MEDINA María Esther, PEMEX Refinación.

SEGOVIANO REGALADO Francisco, CENAM

SILVA BALDERAS Ma. Del Carmen, PEMEX Refinación.

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	10
4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN.....	11
5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS.....	14
6. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN.....	17
7. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN	20
8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	22
9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO	24
10. BIBLIOGRAFÍA	25
11. AGRADECIMIENTOS	26
12. ANEXOS	26

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 diseminación 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 en la aplicación de la técnica de medición de espectrofotometría ultravioleta visible, para lograr medidas con incertidumbre de medición y trazabilidad confiables.

La “Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Químicas que emplea la técnica de espectrofotometría ultravioleta visible 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-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 en espectrofotometría ultravioleta - visible la cual se describe a continuación.

2.1. Espectrofotometría de ultravioleta –visible.

La espectrofotometría de ultravioleta -visible es una técnica de medición de concentración de masa de elementos y compuestos (especies) químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio:

Es la interacción entre la energía electromagnética con la materia.

En forma más específica la espectrofotometría ultravioleta -visible se fundamenta en medir la radiación monocromática absorbida por un elemento ó molécula causante de desplazamientos electrónicos a capas superiores, estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción.

La figura 1 muestra la interacción de la radiación con la materia.

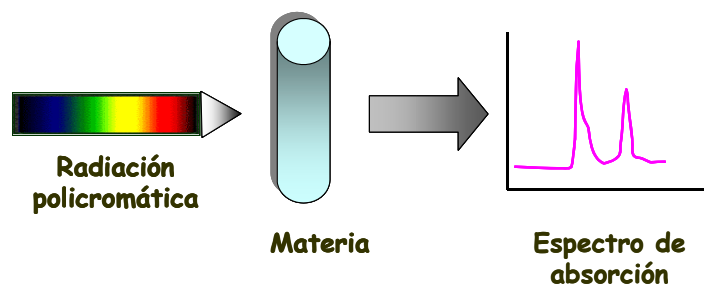


Figura 1: Interacción de la radiación con la materia.

La ley fundamental en la que se basan los métodos espectrofotométricos es la de Bouguer-Beer, Lambert y Beer y establece:

- a) La relación entre la intensidad de la luz transmitida o energía radiante I y la energía radiante incidente I_0 es una función del espesor de la celda b a través del medio absorbente, de acuerdo a:

$$\alpha = abc$$

donde:

- α = absorbancia
- b = espesor de la celda
- a = absortividad
- c = concentración

- b) La cantidad de energía electromagnética monocromática absorbida por un elemento es directamente proporcional a la concentración de la(s) especie(s) que absorbe(n) y a la longitud de la trayectoria de la muestra para un conjunto de condiciones instrumentales establecidas.

si $\alpha = \log(I_0/I)$ donde: α = absorbancia

entonces $T = (I/I_0)$ donde: T = transmitancia

$$\alpha = -\log T$$

El intervalo de longitudes de onda consideradas para la técnica de espectrofotometría de ultravioleta-visible son:

1. De 190 a 326 nm longitud de onda de la radiación generada por lámpara de deuterio para la región de ultravioleta
2. De 326 a 1100 nm longitud de onda de la radiación generada por lámpara de tungsteno para la región del visible.

Los equipos comúnmente utilizados en las técnicas analíticas de espectrofotometría son los espectrofotómetros y los fotocolorímetros o fotómetros.

Los espectrofotómetros son equipos que tienen en su sistema un monocromador que permite la selección de la longitud de onda con una alta resolución.

Un fotocolorímetro a diferencia del espectrofotómetro utiliza sólo sistemas de filtros para seleccionar un intervalo de longitudes de onda con una menor resolución que el espectrofotómetro.

Los componentes principales de un espectrofotómetro se muestran en la figura 2.

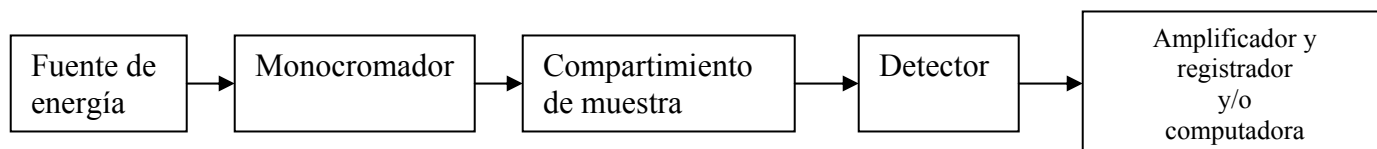


Figura 2: Diagrama de los principales componentes de un espectrofotómetro.

Existen varias formas para introducir la muestra al espectrofotómetro ultravioleta – visible, entre las más usuales se encuentran:

- Manual: Para esta operación son utilizadas celdas de vidrio o de cuarzo (dependiendo de la longitud de onda que indica el método) donde se coloca la muestra y ésta a su vez se introduce en un compartimiento específico del espectrofotómetro. El espesor de las celdas utilizadas comúnmente es de un cm, sin embargo, es factible contar con espesores hasta de 10 cm de espesor, teniendo influencia directa en la cantidad de luz absorbida por la muestra.
- Flujo continuo: Los espectrofotómetros también cuentan con bombas peristálticas para la inyección de flujo continuo de muestras, sin embargo, éstas sólo son para facilitar la introducción de la muestra que finalmente llega a una celda de vidrio o cuarzo que podrá tener características similares a las mencionadas en el párrafo anterior.

3. MENSURANDO

Un ejemplo de mensurando que puede ser medido a través de la técnica de medición de espectrofotometría ultravioleta - visible se describe en la Tabla de trazabilidad de las Mediciones Analíticas de los métodos de ensayo, Anexo 1.

Los evaluadores deben solicitar a los laboratorios la identificación clara y precisa del (los) mensurando(s) sujeto(s) al alcance de la acreditación, incluidos en los Métodos de Medición que utiliza la Técnica 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/kg (Y libras/barriles).

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

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

3.1 Intervalo de trabajo de los métodos de medición

Los evaluadores deben verificar los intervalos de trabajo de los métodos de medición que emplea la técnica de espectrofotometría de Ultravioleta -Visible, solicitando la documentación que proporcione evidencia de la determinación del intervalo de trabajo de los métodos de medición por parte del laboratorio, éste debe estar basado en la validación parcial ó total del método y debe ser coherente con la aplicación del resultado del ensayo (ver Anexo 2, Glosario de Términos para las 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: Si el límite máximo permisible para cianuros en aguas residuales es de 0,07 mg/L, el intervalo de trabajo ideal es de 0,01 a 1 mg/L

3.2 Incertidumbre

Los evaluadores deben verificar que la estimación de incertidumbre de los métodos de medición que emplea la técnica de espectrofotometría de Ultravioleta -Visible, 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 o actualizaciones de métodos de ensayo ó renovaciones hacia la NMX-EC-17025-IMNC-2006[2], el laboratorio deberá iniciar su proceso de estimación de incertidumbre en la validación parcial del método y tener un plan de implantación de acuerdo al capítulo 4 inciso 4.2.3 de las Políticas Referentes a la Trazabilidad e incertidumbre de mediciones de la ema, para cuantificar todos aquellos componentes de incertidumbre que contribuyan significativamente a la incertidumbre final de la medición. Esto último debe ser realizado según el punto 7 de esta guía.

4. MÉTODO Y/O SISTEMA DE MEDICIÓN

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

4.1 Sistema de Medición

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

Ejemplos de los componentes del Sistema de medición para cromo hexavalente en agua residual:

- Espectrofotómetro ultravioleta-visible.
- Balanza analítica calibrada
- Material volumétrico calibrado
- Materiales de Referencia Certificados
- Reactivo difenilcarbazida

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).

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 dentro de las etapas del procedimiento de medición que tienen efecto en la trazabilidad y en la incertidumbre de las mediciones cuando se emplea la técnica de espectrofotometría de ultravioleta - visible son:

- Etapa de submuestreo (toma de la muestra para análisis en el laboratorio)
 1. Balanza
 2. Material volumétrico

- Etapa de preparación de la muestra
 3. Temperatura de reacción (cuando aplique) por ejemplo: nitratos.
 4. Temperatura ambiente (con efecto en el volumen de la muestra)
 5. Calidad (pureza) de los reactivos
 6. Sistemas digestores (para los métodos que aplique)

7. Sistemas de extracción (cuando aplique, ejemplo: método de SAAM, Fenoles)
 8. Material volumétrico
- Etapa de medición
 12. Materiales de Referencia Certificados (MRC)
 13. Controles de calidad, en caso aplicable (blancos, muestras de control de calidad, duplicadas, adicionadas, replicas, etc).
 14. Curva de calibración (material volumétrico, algoritmo empleado en la calibración)
 15. Confirmación metrológica de balanzas y demás instrumentos en donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).
 16. Calificación de Equipos e Instrumentos de Medición Analítica (CEIMA) donde aplique (Ver capítulo 5 de esta Guía).

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

El evaluador debe solicitar evidencia de como el laboratorio realiza la evaluación de los blancos de reactivos para determinar si se deben restar de los valores de las muestras o se deben utilizar como criterios de aceptación y rechazo de los lotes analíticos. Dicha interpretación depende del método de ensayo que se utilice y debe de 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, repetibilidad, recuperación, 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 y 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 o 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 las 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 utilizan en mediciones físicas y que se calibran externamente por medio de laboratorios de calibración acreditados, este proceso evidencia que el equipo es adecuado al 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 Cliente¹ (RMC) para establecer la Confirmación Metrológica (CM).

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

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

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

Ejemplo de algunos RMC:

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

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

Ejemplo de documentos que contengan CMEM:

Certificado de calibración, Informe de calibración.

El evaluador debe solicitar los registros de la verificación metroológica.

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

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

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

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

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

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

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

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

En el Anexo 4.1 se presenta un ejemplo de CEIMA con tablas de parámetros básicos por etapa de calificación de un espectrofotómetro ultravioleta -visible.

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

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

- Cambio de localización del equipo.
- Interrupción prolongada de los servicios que pueda poner en duda la estabilidad del desempeño del equipo o su calibración.
- Mantenimiento mayor con cambio de partes que afecten la medición (lámparas, celda de flujo, detector).
- Modificación de diseño.

En el caso de los siguientes componentes de los sistemas de medición que emplea la técnica que se incluyen en esta Guía, se debe considerar el siguiente lineamiento:

- se deben seguir los lineamientos del CEIMA para los espectrofotómetros de ultravioleta -visible, sus accesorios, sus sistemas de introducción de muestra, y sistemas especiales de digestión.

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 termostáticos, cámaras ambientales y sistemas especiales de digestión, deben ser verificados de acuerdo a su especificación y mantenerse bajo control.

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

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

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

Existen algunos mensurandos definidos por mediciones dependientes del método de medición en tales casos la trazabilidad del valor del resultado esta establecida al método,

por medio de la utilización de MRC en la etapa de cuantificación y trazabilidad al SI de cada una de las magnitudes que intervienen en el cálculo del valor del mensurando.

Por ejemplo en el caso de Cromo hexavalente CRETI (NOM-052-SEMARNAT-1993) CRETI, se debe tener trazabilidad de las magnitudes de volumen y concentración de masa mediante la calibración de la balanza, y material volumétrico por laboratorios acreditados, y la utilización de MRC para la elaboración de las curvas de calibración.

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.

El evaluador debe solicitar que los MRC utilizados para la medición por espectrofotometría de ultravioleta -visible proporcionen trazabilidad a patrones nacionales certificados por el CENAM, siempre y cuando estén disponibles, o en su defecto a patrones extranjeros con la autorización respectiva de la Dirección General de Normas (DGN), según lo especificado en los Art. 26 de la LFMN, 20 y 24 del Reglamento de la LFMN y la Política de Trazabilidad de la ema.

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

Los evaluadores deben solicitar, donde aplique, lo establecido en la Tabla de Trazabilidad de las Mediciones Analíticas del Anexo 1, donde indican los instrumentos y equipos de medición que requieran calibración externa, CM o CEIMA, y las características de los materiales de referencia, así como las rutas de trazabilidad para las mediciones por espectrofotometría ultravioleta -visible.

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

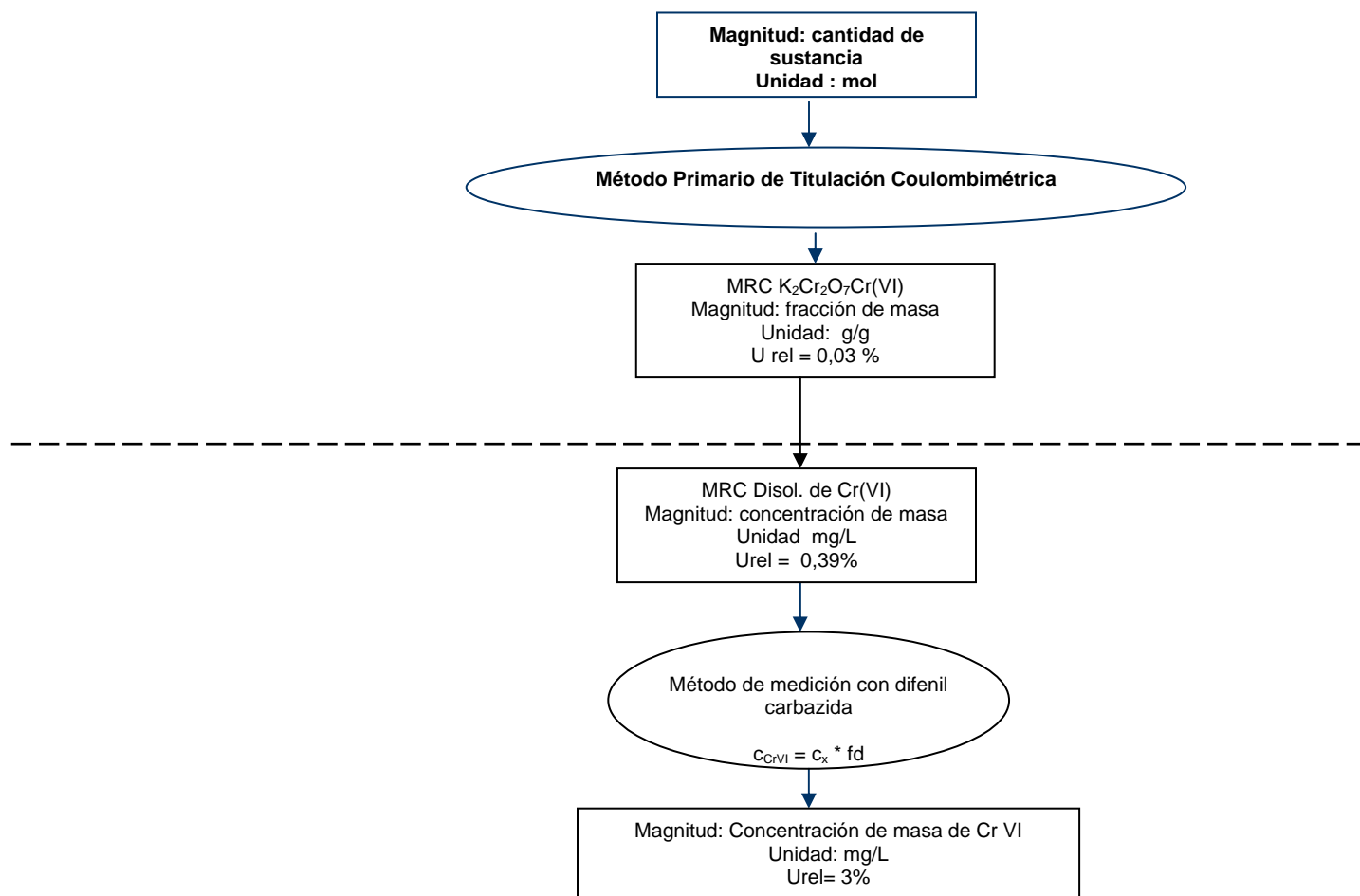
- Asegurar el mantenimiento de la trazabilidad de las mediciones mediante la comprobación del estado de la caducidad de los MRC, la CM o la CEIMA de los instrumentos, entre las calibraciones programadas.
- Evidenciar mediante criterios estadísticos los periodos de calificación y recalibración de los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

El evaluador debe solicitar:

- La demostración de la trazabilidad mediante el examen detallado de los certificados de calibración de los instrumentos de medición y de los materiales de referencia certificados asociados a cada uno de los elementos de la cadena de comparaciones, dichos documentos deben ser expedidos por Laboratorios de Calibración Acreditados en las magnitudes específicas y en el caso de los MRC deben ser expedidos por el CENAM o por instituciones extranjeras trazables a patrones nacionales de sus respectivos países y con la autorización de la DGN.
- La demostración 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 (prueba).

Por ejemplo:

Carta de trazabilidad para la medición de la concentración de masa Cromo hexavalente por espectrofotometría de ultravioleta - visible



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 o varias expresiones matemáticas acompañadas de la nomenclatura correspondiente, y la mención explícita de las hipótesis necesarias para su validez.
- La lista de las fuentes de incertidumbres 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 la incertidumbre de la medición, 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 por espectrofotometría ultravioleta –visible, 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 por espectrofotometría ultravioleta -visible es generado a partir de un proceso de medición directa.

Por ejemplo: Medición de nitratos, método ultravioleta -visible según la norma SM-4500-NO₃-B.

- 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.

Por ejemplo: Cromo hexavalente en agua, según la norma NMX-AA-044-SCFI-2001 y Medición de Formaldehído en aire según la norma NOM-010-STPS-1999 procedimiento 006.

El evaluador debe revisar cómo el laboratorio determina sus principales fuentes de incertidumbre las cuáles deben ser al menos las señaladas en la Tabla 1, pero 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 Cromo en agua residual.

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

Tabla 1 Principales fuentes de incertidumbre en Espectrofotometría de Ultravioleta Visible.

Etapas operativas	Fuentes de incertidumbre	Magnitudes involucradas
1. Submuestreo	Toma de muestra	Volumen Masa
2. Método de preparación de la muestra	Secado, digestión, diluciones,	Masa Volumen

3. Calibración analítica (Trazabilidad)	MRC, pureza de los reactivos, Diluciones involucradas, Algoritmo de procesamiento de datos	Volumen y/o masa concentración de masa del MRC
4. Medición	Repetibilidad y reproducibilidad	Concentración de masa

Cuando se disponga de un estudio de precisión del método (mediante el uso de Material de control de calidad, MCC) el cual ya incluye la incertidumbre 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 Glosario de Términos (Anexo 2) para su definición.

La validación examina las características de desempeño de un método para 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 por espectrofotometría de ultravioleta -visible 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 de recuperación)
11. 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 detección
3. Límite de cuantificación
4. Intervalo lineal y de trabajo
5. Reproducibilidad (medición durante al menos tres días)
6. Repetibilidad
7. Sesgo (En algunos casos evaluado a partir de la recuperación)
8. Incertidumbre (de acuerdo al punto 7 de esta guía)

Para el caso de las acreditaciones iniciales, renovaciones, ampliaciones o actualizaciones de métodos de ensayo en la NMX-EC-17025-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 la sección 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 estas técnicas de medición, aún cuando estos sean normalizados.

Tabla 2 Principales parámetros de validación de los métodos

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

- 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 debe solicitar todos los parámetros listados para la validación parcial.

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

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

9. BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

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

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

Una referencia útil es la publicación de “Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio” [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] Calificación de Equipos 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] 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:

ÁLVAREZ TAPIA Rubén, LABORATORIO SAS

MORENO RAMÍREZ Ma. Genoveva, CENAM

SEGOVIANO REGALADO Francisco, CENAM

12. ANEXOS

- 1.-Ejemplo de tabla de trazabilidad e incertidumbre de los métodos de ensayo (prueba) que se solicita acreditar más comúnmente.
- 2.-Glosario de términos
- 3.-Ejemplo del proceso de confirmación metrológica para una balanza analítica
- 4.-Ejemplo de Calificación (CEIMA) para la Calificación de Espectrofotómetros ultravioleta visible.
- 5.-Ejemplo de estimación de incertidumbre
- 6.- Buenas prácticas de laboratorio en espectrofotometría ultravioleta visible.

ANEXO 1 Tabla de trazabilidad e incertidumbre de los métodos de ensayo (prueba) que se solicita acreditar más comúnmente.

No. (1)	NOMBRE DE LA PRUEBA (2)	SUBCOMITÉ (3)	MATRIZ (4)	MENSURANDO			REFERENCIA		TÉCNICA DE MEDICIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANALITO, COMPUESTO Ó PARÁMETRO (5)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS	Agua	agua naturales, potables, residuales, residuales tratadas	CROMO HEXAVALENTE	Concentración de masa ó fracción de masa	mg/L	NMX-AA-044-SCFI-2001		ESPECTROFOTOMETRIA
					volumen				
					volumen				
					masa				

SISTEMA DE MEDICIÓN (11)	INSTRUMENTO Y/O MATERIAL VOLUMÉTRICO CALIBRADO (12)	VALIDACIÓN DE METODO DE MEDICIÓN (13)	CEIMA / CONFIRMACIÓN METROLÓGICA (14)	TRAZABILIDAD (15)			ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE (16)	OBSERVACIONES
				MRC o Patrón de Referencia	MÉTODO DE REFERENCIA	INSTRUMENTO		
ESPECTROFOTOMETRO UV/VIS, pipeta, matraz, balanza		Si	CEIMA	X			Si	
	pipeta		CM				Si	
	matraz		CM				Si	
	balanza		CM				Si	

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcomité
- (4) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, etc.
- (5) Nombre del analito o compuesto
- (6) Indicar en las filas: el nombre de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor 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
- (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.	Trascripción específica para las condiciones del laboratorio de lo establecido en el método de ensayo (prueba).	Este documento lo debe solicitar el evaluador para compararlo con el método de ensayo (prueba) y evaluarlo in situ.

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

[VIM 4.30, NMX Z 055 IMNC 1996]

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

[VIM 4.4, NMX Z 055 IMNC 1996]

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

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

[VIM 6.11, NMX Z 055 IMNC 1996]

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

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

Respecto a la calibración del material volumétrico, termómetros u otros instrumentos de medición (manómetros, higrómetros, etc), se deberá exigir su calibración, realizada por Laboratorios de Calibración Acreditados, sólo si su

influencia en la incertidumbre de la medición es significativa, lo cuál deberá demostrarse documentalmente. En estos casos, el laboratorio debe tener evidencias de la verificación periódica de la calibración de sus instrumentos o materiales, de acuerdo a su uso.

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

NOTA: Debido a que la calibración de instrumentos de mediciones físicas no incluyen operaciones de ajuste, el laboratorio debe tener establecidos criterios de aceptación y rechazo documentados para saber si los instrumentos están dentro de las características metrológicas originales y que son adecuadas para cumplir con los requisitos metrológicos del uso propuesto. En el caso de mediciones químicas lo anterior no aplica, ya que la mayoría de los instrumentos de medición química requieren una optimización de la señal de respuesta y esto se logra efectuando diferentes ajustes, dígase posición del nebulizador, flujos de gas, alineación de lámparas, temperatura de flama, selección de eluyentes, etc., siguiendo las recomendaciones correspondientes a cada técnica de acuerdo al manual del instrumento.

CALIFICACIÓN DE EQUIPOS E INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN ANALÍTICA (CEIMA): Proceso general que asegura que un instrumento es apropiado para el uso propuesto y que su desempeño está de acuerdo a las especificaciones establecidas por el usuario y el proveedor.

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

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

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

CALIFICACIÓN DE INSTALACIÓN (CI): Cubre todos los procedimientos relacionados a la instalación del instrumento en el ambiente seleccionado. La CI establece que el instrumento se recibió como se diseñó y se especificó, que este instrumento fue

adecuadamente instalado en el ambiente seleccionado, y que este ambiente es apropiado para la operación y uso del instrumento.

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

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

CARACTERÍSTICA METROLÓGICA: Característica identificable que puede influir en los resultados de la medición.

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

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

CRITERIO: *Este término se refiere a resultados de calibración.*

Ref [6]

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

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

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

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

NOTA 4: Los requisitos 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.:

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

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

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

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

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

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

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

[VIM 1.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

[VIM 6.13, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

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

[VIM 6.14, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

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

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

MENSURANDO: Magnitud particular sujeta a medición.

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

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

MEDICIÓN: Conjunto de operaciones que tienen por objetivo determinar el valor de una magnitud.

[VIM 2.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

MÉTODO DE ENSAYO (PRUEBA): Procedimiento técnico específico para desarrollar una prueba (ensayo).

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

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

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

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

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

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

[VIM, NMX Z-055 IMNC 1996]

METODO PRIMARIO: Por definición un *método primario* de medición es un método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación se describe y se entiende completamente, para el cual se tiene una declaración completa de incertidumbre en términos de unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a un patrón de la misma magnitud que es medida.

[Metrología, 2001, **38**, 289-296]

MÉTODO DE REFERENCIA: es un método ampliamente investigado, que describe clara y exactamente las condiciones y procedimientos necesarios, para la medición de uno o más valores de la propiedad, que han demostrado tener exactitud y precisión de acuerdo con su propósito de uso y que puede, por lo tanto, ser usado para evaluar la exactitud de otros métodos por la misma medición, permitiendo en particular la caracterización de un MR.

[3.10 Guía ISO 30]

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

PATRÓN: Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.

[VIM 6.1, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

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

[VIM 2.3, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

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

[VIM 2.5, NMX Z-055 IMNC 1996]

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

RECUPERACION (RECOBRO): Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a esta, que es cuantificada por el método de ensayo.

[HARMONISED GUIDELINES FOR THE USE OF RECOVERY INFORMATION IN ANALYTICAL MEASUREMENT 1999]

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

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

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

[VIM 3.6, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

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

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

[VIM 3.7, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

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

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

[NMX-CC-10012-2003]

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

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

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

[VIM 4.5, NMX Z 055 IMNC 1996]

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

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

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

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

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

ROBUSTEZ: La robustez de un procedimiento analítico, es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas, variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal.

[ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95]

SELECTIVIDAD (O ESPECIFICIDAD): La capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones de prueba establecidas.

[NATA Tech Note #13]

SENSIBILIDAD: El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo (señal de entrada).

[IUPAC 'Orange' Book]

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

SESGO: La diferencia entre los resultados de prueba esperados y el valor de referencia aceptado.

[ISO 3534-1]

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

TITULANTE: Solución que contiene el agente activo con el cual se lleva a cabo la reacción de titulación.

[IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)]

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

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

[VIM 4.5, NMX Z 055 IMNC 1996]

NOTAS

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

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

[NMX EC 17025 IMNC 2006]

VALIDACIÓN DE MÉTODO: Es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método de medición y la identificación de aquellas influencias que pueden modificar estas características y a que grado lo afectan.

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

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

VALOR DE BLANCO (EN MEDICIÓN): Una lectura o resultado originado por la matriz, reactivos y cualquier sesgo residual, en un proceso o instrumento de medición que contribuye al valor obtenido de una magnitud en el procedimiento de medición analítica.

[IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)]

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

La Ley Federal sobre Metrología y Normalización tiene la siguiente definición: La constatación ocular o comprobación mediante muestreo y análisis de laboratorio acreditado, del cumplimiento de las normas. Asimismo indica en su glosario que las Unidades de verificación son las personas físicas o morales que hayan sido acreditadas para realizar actos de verificación por la Secretaría en coordinación con las dependencias competentes.

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

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

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

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

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

ANEXO 3. EJEMPLO DEL PROCESO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA PARA UNA BALANZA ANALÍTICA

Requisitos metrológicos del cliente (RMC)

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

Adicionalmente a 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. Se muestra el ejemplo en la tabla 1.

Tabla 1

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

Especificaciones del proveedor.

La persona encargada de hacer la compra de la balanza analítica encuentra que en el mercado puede adquirir una balanza con las siguientes especificaciones del equipo: alcance nominal de 210 g con resolución de 0,01mg, una repetibilidad $\leq 0,025$ mg, linealidad $\leq 0,1$ mg. Como se muestra en la tabla 2

Tabla 2. Especificaciones del equipo

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

Características metrológicas del equipo de medición (CMEM)

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

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

Prueba de carga excéntrica:

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

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

Pruebas de repetibilidad:

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

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

Tabla 3 Prueba de linealidad.

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

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

Verificación metrológica

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

Tabla 4. Verificación metrológica

	RMC	CMEM	Verificación metrológica
--	-----	------	--------------------------

Intervalo de trabajo	(20 – 200) g	(20 – 200) g	Cumple
Incertidumbre	< 0,000 40 g	Máximo 0,000 15 g	Cumple
Repetibilidad	< 0,000 03 g	Máxima 0,000 04 g	No cumple
Resolución	0,000 01 g	0,00001 g	Cumple

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

Una vez realizado el ajuste, la balanza es calibrada nuevamente (B) obteniéndose las siguientes CMEM:

Resultado de la Calibración (C)

Prueba de carga excéntrica:

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

Resolución	Carga	Variación máxima
0,01 mg	100 g	0,000 03 g

Pruebas de repetibilidad:

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

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

Tabal 5 Prueba de linealidad

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

200	-0,000 34	0,000 12
-----	-----------	----------

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

Verificación metrológica

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

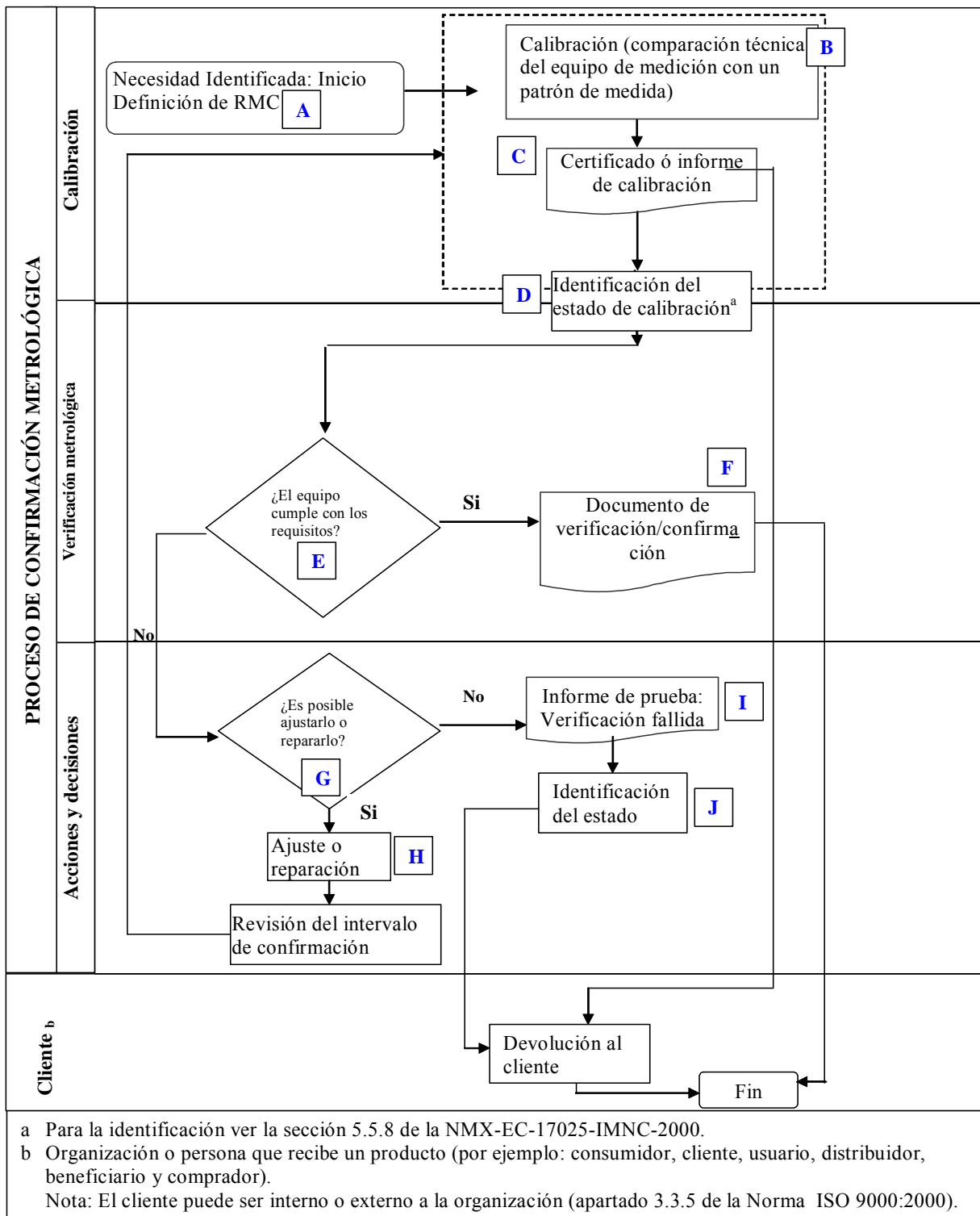
Tabla 6 Comparación de las CMEM y los RMC (E).

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

El la figura 1 se muestra el diagrama del proceso de confirmación.

DIAGRAMA DEL PROCESO DE CONFIRMACIÓN METROLÓGICA



ANEXO 4 Ejemplo de calificación del espectrofotómetro de ultravioleta

Propósito de uso: Para la medición de cromo hexavalente en agua residual (método de prueba) y método de prueba para la medición de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas por espectrofotometría de ultravioleta visible (NMX-AA-044-SCFI-2001)

4.1 Ejemplo de calificación de espectrofotómetro de ultravioleta visible.

ESPECIFICACIÓN FUNCIONAL	CD	CI	CO	CF
Intervalo de longitud de onda (175 - 3200) nm	x	x	x	
Ancho de banda (0,05 - 5,0) nm	x	x		
Alcance Fotométrico en absorbancia (α) de 6,0	x	x		
Reproducibilidad Fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) 0,0004 - 1	x	x		
Exactitud fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) de 0,003 - 1 y 0,002 - 0,5	x	x	x	x
Reproducibilidad de longitud de onda 0,02 nm	x	x	x	x
Exactitud en longitud de onda 0,15 nm	x	x	x	
Luz espurea 0,00008 % T a 220 nm	x	x	x	x
Ruido 0,000050 a RMS a 500 nm.	x	x		
Estabilidad fotométrica 0,0002 /h después de 1 h.	x	x	x	x
Instalación eléctrica				
Instalación eléctrica (127 \pm 10) V; Máx. VA 300	x	x	x	
Instalación eléctrica (127 \pm 10) V; Máx. VA 300	x	x	x	
Fuentes de energía lámpara de tungsteno y deuterio	x		x	
Compartimiento y/o introducción de muestra	x			

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

- Absorbancia (α), es una magnitud de dimensión uno. Este tipo de magnitudes es considerada cuando su definición involucra, ya sea dividir un tipo de magnitud por otra del mismo tipo, tal como fracciones, cocientes, eficiencias y tipos de magnitudes relativas o una división ó multiplicación de un tipo de magnitud convencional de base cuyos exponentes reducen a cero su dimensión tal como un número característico. Dybkaer R. Metrologia, 41 (2004) 69–73.
- Las especificaciones funcionales en celdas con líneas punteadas dependen de la configuración descrita en las celdas que contienen líneas punteadas.

4.2 Ejemplo de calificación de diseño

Configuración del Instrumento de Medición	Especificación Funcional	Especificación del Proveedor seleccionado.	CD	
			Cumple	No cumple
Fuente Monocromador	Intervalo de longitud de onda (175 - 3200) nm	175-3200 nm	x	
	Ancho de banda (0,05 - 5,0) nm	0,05-5,0 nm	x	
	Alcance Fotométrico en absorbancia (α) de 6,0	6,0	x	
Compartimiento y/o Introducción de muestra	1 cm, 10 cm, etc	1 cm	x	
Detector	Reproducibilidad Fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) 0,0004 - 1	0,0004 - 1	x	
	Exactitud fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) de 0,003 - 1 y 0,002 - 0,5	0,003 - 1 0,002 -0,5	x	
	Reproducibilidad de longitud de onda 0,02 nm	0,02 nm	x	
	Exactitud en longitud de onda 0,15 nm	0,15 nm	x	
	Luz espúrea 0,00008 % T a 220 nm	0,00008 % T a 220 nm	x	
	Ruido 0,000050 a RMS a 500 nm.	0,000050 a RMS a 500 nm.	x	
	Estabilidad fotométrica 0,0002 \square /h después de 1 h.	0,0002 \square /h después de 1 h.	x	
Fuente de alimentación	Instalación eléctrica (127 \pm 10) V; Máx. VA 300	(127 \pm 10) V; Máx. VA 300	x	

4.3 Ejemplo de calificación de instalación

Especificación Funcional	Especificación	Resultado	CI	
			Cumple	No cumple
Intervalo de longitud de onda	(175 - 3200) nm	(175 - 3200) nm	x	
Ancho de banda	(0,05 - 5,0) nm	1 nm	x	
Alcance fotométrico	0 - 6,0)	6,0	x	
Reproducibilidad fotométrica	0,0004 - 1	0,005	x	
Exactitud fotométrica	0,003 - 1 0,002 - 0,5	0,005 0,05	x	
Reproducibilidad de longitud de onda	0,02 nm	0,02 nm	x	
Exactitud en longitud de onda	0,15 nm	0,15 nm	x	
Luz espurea	0,00008 % T a 220 nm	0,00008 % T a 220 nm	x	
Ruido	0,000050 a RMS a 500 nm.	0,000050 a RMS a 500 nm.	x	
Estabilidad fotométrica	0,0002 /h después de 1 h.	0,0002 /h después de 1 h.	x	

4.4 Ejemplo de calificación de operación.

Especificación Funcional	Resultado	CO	
		Cumple	No cumple
Intervalo de longitud de onda (175 - 3200) nm	(175 - 3200) nm	x	
Exactitud fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) de 0,003 - 1 y 0,002 - 0,5	0,005 0,05	x	
Exactitud en longitud de onda 0,15 nm	0,015 nm	x	
Reproducibilidad y reproducibilidad de longitud de onda 0,02 nm	0,02 nm	x	
Luz espuria 0,00008 % T a 220 nm	0,00008 % T a 220 nm	x	
Estabilidad fotométrica 0,0002 /h después de 1 h.	0,0002 /h después de 1 h.	x	

4.5 Ejemplo de calificación de desempeño.

Especificación funcional	Resultado	C de D	
		Cumple	No cumple
Exactitud fotométrica en un intervalo de absorbancia (α) de 0,003 - 1 y 0,002 - 0,5	0,005 0,05	x	
Estabilidad 0,0002 h después de 1 h.	0,0002 /h después de 1 h.	x	
Luz espuria 0,00008 % T a 220 nm	0,00008 % T a 220 nm	x	
* La exactitud se puede verificar con MRC por ejemplo: disolución de óxido de holmio, disolución de platino cobalto, filtro de vidrio de didimio. Con la cual se puede realizar las cartas de control.			

NOTA:

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

ANEXO 5 Ejemplo de estimación de incertidumbre de la mediciones de elementos y/o compuestos químicos en espectrofotometría de ultravioleta visible.

1. INTRODUCCIÓN:

Estimación de incertidumbre en mediciones de elementos y/o compuestos químicos, de bajas concentraciones (mg/L) empleando la técnica de espectrofotometría de ultravioleta visible.

2. ALCANCE

Aplica a las mediciones de elementos y/o compuestos químicos empleando la técnica de espectrofotometría de ultravioleta visible, que involucra preparación de muestra y procesos de dilución.

3. INTRODUCCIÓN

El método se basa en una reacción de óxido reducción donde el cromo hexavalente reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar Cr^{3+} y 1,5-difenilcarbazona de color violeta que se lee espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Modelo Matemático

El cálculo involucrado en la medición de una concentración de cualquier elemento químico, basándose en el método descrito, esta dada por la ecuación 1:

$$\gamma_{Cr(VI)} = \gamma_{(x-B)} * fd_n * fc \quad (1)$$

Donde

$\gamma_{Cr(VI)}$ Es la concentración del mesurando

$\gamma_{(x-B)}$ Es la concentración del mesurando que se mide en el instrumento

fd_n El factor de dilución con $n=1, 2, 3 \dots n$

fc Es el factor de corrección

NOTA. Este factor se aplica solo si el método indica que se realice esta corrección.

En la figura 1 se muestra el diagrama de bloques para una medición de un método en particular por la técnica de ultravioleta -visible.

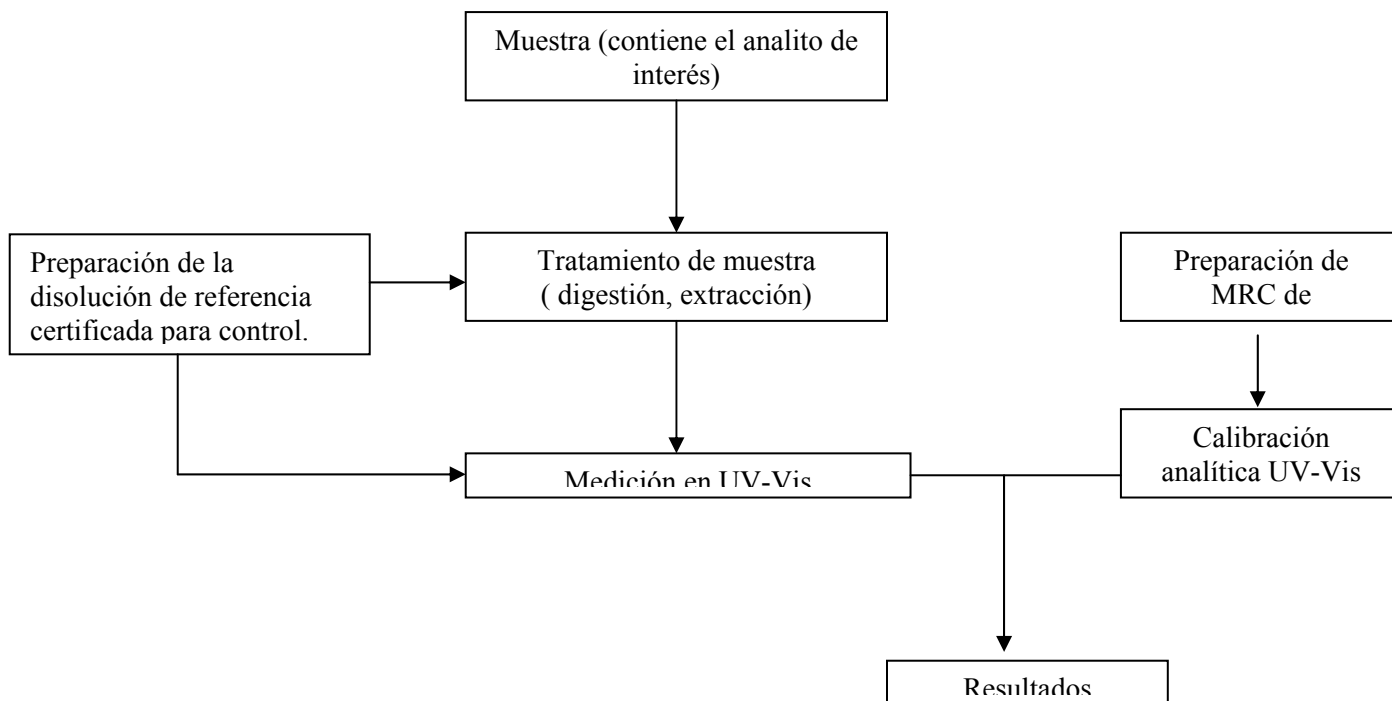


Figura 1 Procedimiento general de medición en ultravioleta visible

Se muestran en la figura 2 las fuentes de incertidumbre involucradas en el método de medición y que afectan a cada componente de la ecuación 1, así como aquellas que son factores de influencia.

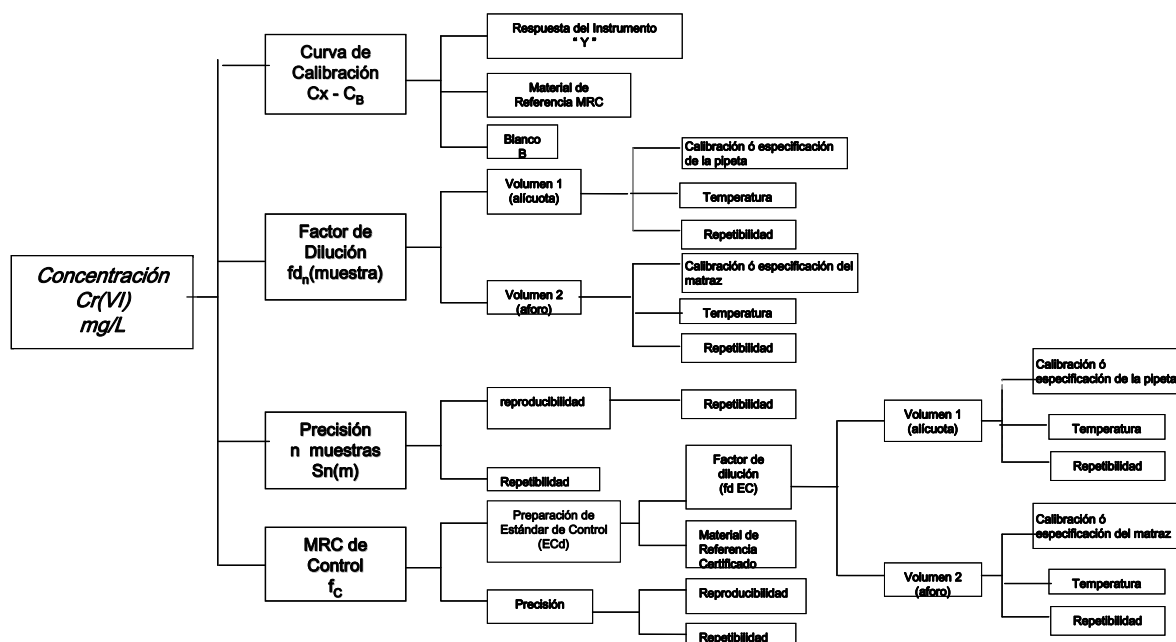


Figura 2 Diagrama de árbol para la medición de Cr (VI)

4.2 ESTIMACION DE FUENTES DE INCERTIDUMBRE.

A continuación se enumeran las fuentes de incertidumbre que afectan en cada uno de los componentes de la ecuación 1, son las fuentes de incertidumbre básicas que deben estar presentes en este método de medición.

4.2.1 Concentración en masa (mg/L) de cromo hexavalente medido en el instrumento a través de la curva de calibración $\gamma_{(x-B)}$, para esta magnitud de entrada se identifican tres principales fuentes las cuales se muestran enseguida:

- 4.2.1.1. Curva de calibración.
- 4.2.1.2. Material de referencia certificado.
- 4.2.1.3. Incertidumbre debida a la lectura del blanco.
- 4.2.1.4. Incertidumbre combinada.

4.2.2. Factor de dilución.

- 4.2.2.1 Estimación de incertidumbre.

4.2.3. Factor de corrección.

- 4.2.3.1. Estimación de incertidumbre de la concentración de masa del MRC.

4.2.4. Precisión de muestras.
Combinación de las fuentes de incertidumbre.
Tabla de resumen de estimación de Incertidumbre.
Grafica de contribuciones

4.2.1 Concentración de masa (mg/L) de cromo hexavalente medido en el instrumento a través de la curva de calibración $\gamma_{(x-B)}$

4.2.1.1 Curva de calibración. Se basa en el algoritmo matemático de mínimos cuadrados. La incertidumbre debida a la curva de calibración puede calcularse por varios métodos, (Ver apéndice E.3 de Eurachem/CITAC Guide Second edition 2000).

La ecuación típica que aparece al usar la técnica de ultravioleta -visible es la de la línea recta como se muestra en la ec. no 2.

$$\alpha = b_1\gamma + b_0 \quad (2)$$

De la ecuación despejamos la componente que corresponde a la concentración, como se muestra en la ec no 3.

$$\gamma = \frac{(\alpha - b_0)}{b_1} \quad (3)$$

Donde

- γ La concentración de masa (mg/L) de Cr(VI), resultado de la curva de calibración.
- α Es la respuesta observada del instrumento, en este caso la unidad es la absorbancia.
- b_0 La ordenada al origen
- b_1 La pendiente calculada.

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

El diseño típico experimental para la estimación de la incertidumbre es realizar una curva de calibración con “i” concentraciones y “j” repeticiones con lo que se hace un arreglo x_i, y_j (γ_i, α_j) como se muestra en la figura 3

Curvas de calibración

	y_1	y_2	y_j
Concentraciones	x_1	x_1, y_1		
	x_2			
	⋮			
	⋮			
	x_i			

Donde $n = i * j$

Figura 3

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

El ejemplo mostrado esta basado en la Eurachem/CITAC Guide Second edition 2000.

Con los datos obtenidos, para la elaboración de la ecuación de la línea recta en la curva de calibración, se estima la incertidumbre, de una concentración de masa del elemento químico a medir " γ ", en base al calculo de regresión lineal de la curva de calibración, con una repuesta " α ". Como se muestra en la ecuación 4

$$u_{\gamma_{(Cr(VI)-B)}} = \frac{S}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\gamma_{((Cr(VI)-B)} - \bar{\gamma}_{MRC})^2}{S_{XX}}} \quad (4)$$

Donde:

- $u_{(\gamma_{(Cr(VI)-B)})}$ Incertidumbre del mesurando obtenida por el instrumento calibrado.
- S Desviación estándar residual del cálculo de regresión lineal
- b_1 La pendiente calculada
- p El número de replica de la muestra en estudio.
- n numero puntos en la curva de calibración multiplicado por el número de replicas de cada punto (total de datos) (i*j)
- $\gamma_{(Cr(VI)-B)}$ La concentración en estudio.
- $\bar{\gamma}_{MRC}$ El promedio de las concentraciones calculadas.
- S_{XX} Suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas

La desviación estándar de los residuales "s" esta dada por la ecuación 5

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n [y - (b_0 + b_1 * \gamma_j)]}{n-2} \quad (5)$$

$$y \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (\gamma_j - \bar{\gamma})^2 \quad (6)$$

Donde:

- S desviación estándar residual del calculo dela regresión lineal.
- α_j Las "i" lectura observadas correspondientes a γ_{iMRC} conocidas con las que se calibro el instrumento
- α Las "i" lecturas ajustadas correspondientes a γ_{iMRC} conocidas del instrumento en las curvas de calibración.
- b_0 Ordenada al origen *de la curva de calibración.*
- b_1 Pendiente calculada *de la curva de calibración.*
- n Numero total de datos (i*j)
- S_{xx} suma de cuadrados de los residuales de las concentraciones obtenidas por la curva de calibración.
- γ_i Cada una de las concentraciones de las diluciones de referencia (MRC) empleadas en la curva de calibración.
- γ El promedio de las concentraciones de las disoluciones de referencia empleadas en cada uno de los puntos de la curva de calibración.

En caso de que el instrumento no dé valores de concentración, a través de un programa de computo, cada una de las lecturas y_{ij} es trasformada a concentración mediante la ecuación 1.

4.2.1.2. Material de referencia certificado (MRC)

El valor certificado del material de referencia tiene una incertidumbre asociada que se debe considerar. Del certificado se obtiene la incertidumbre expandida, U_{exp} , la cual se transforma en incertidumbre estándar u_{MRC} empleando el factor de cobertura "k" el cual viene indicado en el certificado.

Incertidumbre del material de referencia certificado

$$u_{MRC} = \frac{U_{EXP}}{k} \quad (7)$$

Donde:

- u_{MRC} incertidumbre estándar del MRC
- U_{EXP} incertidumbre expandida reportada en el certificado
- k Factor de cobertura.

En caso que se realicen un número n de diluciones, para obtener la concentración requerida del MRC en estudio en la curva de calibración, se debe considerar la incertidumbre de las mismas y combinarse con la incertidumbre estándar del MRC en forma relativa y cuadrática con la incertidumbre del MRC, basándose en la regla 2 indicada en el capítulo 8, Sección 8.2.6 de Eurachem/CITAC Guide Second edition 2000.

Ver el punto 2 en donde se describe la estimación de incertidumbre en un proceso de dilución.

Pueden llegar a usar una o más diluciones con lo cual se tendrían una o mas fuentes de incertidumbre, dependiendo del número de diluciones a realizar, el modelo matemático para encontrar el valor del MRC se muestra en la ecuación 8.

$$\gamma_{dilMRC} = \gamma_{MRC} * fd_1 *fd_n \quad (8)$$

Entonces la estimación de incertidumbre final del MRC es calculada por medio de la ecuación 9

$$\frac{u_{dilMRC}}{\gamma_{dilMRC}} = \sqrt{\left(\frac{u_{MRC}}{\gamma_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fd_1}}{fd_1}\right) + \left(\frac{u_{fd_n}}{fd_n}\right)} \quad (9)$$

u_{fdn} Incertidumbre de la dilución del material de referencia (cuando aplique, n = 1,2,3,4....

4.2.1.3. Incertidumbre debida a la lectura del blanco.

NOTA. Solo si el método aplica la corrección del blanco en la ecuación de resultado final, de lo contrario este componente no es tomado en cuenta.

Una vez tomada la serie de lecturas del blanco en la magnitud a medir, por ejemplo si es concentración se calcula su componente de incertidumbre donde:

$$u_{\gamma_B} = \frac{S_B}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

Donde:

S_B La desviación estándar de las lecturas en concentración de los blancos
 N Número de lecturas del blanco

4.2.1.5. Incertidumbre combinada.

$$u_{\gamma(\gamma-b)} = \sqrt{u(\gamma_{(\gamma-B)})^2 + (u_B)^2 + (u_{MRC})^2} \quad (11)$$

Donde

$u_{(\gamma(\gamma-B))}$ Incertidumbre del mesurando por la curva de calibración del instrumento

u_{MRC} Incertidumbre del material de referencia certificado (1.3)

u_B Incertidumbre por la corrección del blanco (Cuando aplique) (1.4)

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

4.3.2. Factor de dilución

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

$$fd_n = \frac{V_1}{V_2} \quad (12)$$

Donde

fd_n Factor de dilución

V_2 Volumen de aforo

V_1 Volumen de alícuota

En el proceso de una dilución se identifican dos fuentes de incertidumbre, el V_2 de aforo y el V_1 de la alícuota de la muestra. La estimación de incertidumbre relativa del factor de dilución, se realiza combinando las incertidumbres de ambas mediciones: volumen de la alícuota de muestra y volumen de aforo, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo a la ecuación 13,

$$\frac{u_{fd1}}{fd_1} = \sqrt{\left(\frac{u_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{V2}}{V_2}\right)^2} \quad (13)$$

Donde el modelo matemático para el calculo de la incertidumbre de factores de dilución es de la forma siguiente:

$$\frac{u_{fdn}}{fd_n} = \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{u_{fdn}}{fdn}\right)^2} \quad (14)$$

Estimación de las fuentes de incertidumbre de la medición de volumen de la alícuota V_1 y aforo V_2 .

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

- El efecto de la variabilidad o repetibilidad del volumen medido por el analista.
- El efecto de la variación de la temperatura con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico, que se estima a partir del factor de expansión del líquido.
- La tolerancia del material volumétrico.

Cuando esta fuente de incertidumbre es significativa en el proceso de medición, se recomienda calibrar el material volumétrico a emplear y tomar la incertidumbre resultado de la calibración.

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

4.2.2.1. Estimación de incertidumbre

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

$$u_v = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Donde

S Desviación estándar de las pesadas del volumen transferido.

n Número de mediciones.

2. Variación de la temperatura con respecto a la temperatura de calibración del material volumétrico, la incertidumbre se estima sobre la base del efecto por dilatación térmica se calcula usando el coeficiente de dilatación térmica del material con el que está construido el recipiente, donde el coeficiente de expansión del volumen del agua por °C, $\alpha = 0,00021$ mL/ °C

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

Donde

- T Temperatura del agua °C al momento de la medición
 T_{20} 20 °C, temperatura de referencia
 α_1 Coeficiente de expansión del volumen del agua °C⁻¹.
V Volumen de la pipeta

3. Tolerancia del material volumétrico (Tol) se toma de la especificación del material volumétrico correspondiente que proporciona el proveedor y para convertir a incertidumbre estándar se asume una distribución rectangular dividiendo entre raíz de 3.

$$u_{t1} = \frac{Tol}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

Donde

- Tol Tolerancia especificada por el fabricante.
 $\sqrt{3}$ Distribución triangular.

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

$$u_{Tol} = \frac{U_V}{k} \quad (18)$$

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

$$\frac{u_{V_n}}{V_n} = \sqrt{\left(\frac{u_R}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u_{Exp.Liq}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{u_{tol}}{V_n}\right)^2} \quad (19)$$

Donde:

- u_{V_n} Incertidumbre del volumen 1
 V_n Volumen 1
 u_R Incertidumbre de la repetibilidad de las pesadas
 m_m Promedio de las pesadas
 u_{tol} Incertidumbre debida a la especificación del material.
 V_n Volumen nominal del material.

4.2.3. Factor de corrección

El factor de corrección se aplica únicamente cuando el método lo indica, y su incertidumbre debe ser incluida.

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

$$f_c = \frac{\gamma_{MRCp}}{\gamma_{cn \ exp}} \quad (20)$$

Donde:

f_c Factor de corrección

γ_{MRC} La concentración del material de referencia certificado.

$\gamma_{cn \ exp}$ El promedio de las concentraciones resultado de las mediciones experimentales del MRC en mg/L.

La estimación de incertidumbre relativa del factor de dilución, se realiza combinando las incertidumbres estándar de la concentración de masa del MRC (γ_{MRC}) y la incertidumbre estándar de la concentración de masa experimental (de n mediciones) del MRC, de forma relativa y cuadrática, de acuerdo a la ecuación (17).

$$\frac{u_{\gamma \ prepMRC}}{f_c} = \sqrt{\left(\frac{u_{\gamma \ prepMRC}}{\gamma_{prep}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\gamma \ expMRC}}{\gamma_{exp}}\right)^2} \quad (21)$$

4.2.3.1. Estimación de incertidumbre de la concentración de masa del MRC

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

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

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

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

- Es este caso, la estimación de su incertidumbre deberá incluir una fuente adicional a la incertidumbre estándar calculada por la ecuación 22, la incertidumbre del factor de dilución involucrada en la preparación preliminar del MRC (u_{fdn}), para obtener la incertidumbre relativa de la concentración de masa preparada del MRC.

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

La estimación de la incertidumbre del factor de dilución(es), se describe en la sección 4.2.2 de este anexo.

B. Lecturas de la disolución control

La incertidumbre debida al analista y las lecturas que realiza
Para ello calculamos la desviación estándar de las lecturas entre la raíz del numero de lecturas

$$u_{expMRC} = \frac{S_{expMRC}}{\sqrt{n}} \quad (25)$$

Donde:

S_{expMRC} La desviación estándar de las lecturas realizadas

n Número de lecturas

4.2.4. Repetibilidad de muestras.

Una vez tomada la serie de lecturas de la muestra, se calcula su componente de incertidumbre donde:

$$u_m = \frac{S_m}{\sqrt{n}} \quad (26)$$

S_B La desviación estándar de las lecturas en concentración de las muestras
 n Número de lecturas de la muestra.

4.2.5. Combinación de las fuentes de incertidumbre.

Podemos combinar sus factores de incertidumbre para obtener la incertidumbre estándar combinada de la concentración deseada, basándose en el modelo matemático.

$$\gamma_i = \gamma_{(\gamma-B)} * fd_n * fc \quad (27)$$

Se combinan las fuentes de incertidumbre en forma relativa cuadrática basándose en la regla 2, indicada en el capítulo 8, Sección 8.2.6 de Eurachem/CITAC Guide Second edition 2000.

$$\frac{u\gamma}{\gamma_i} = \sqrt{\left(\frac{u_{(\gamma-B)l}}{\gamma_{(\gamma-B)l}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fdn}}{fd_n}\right)^2 + \left(\frac{u_{fc}}{fc}\right)^2} \quad (28)$$

Donde

$\gamma_{(\gamma-B)}$ La incertidumbre de la curva de calibración (punto 1)

u_{fd_n} La incertidumbre de las diluciones necesarias (pueden ser mas de 1) (punto 2)

u_{fc} La incertidumbre del factor de corrección (solo si el método lo aplica) (punto 3)

El modelo matemático descrito por la ecuación 1, se emplea para la estimación de la incertidumbre de Cu en una muestra i . El método de medición típicamente describe la medición de Cu en n muestras, para efecto de obtener una mejor estimación de γ_{Cu} . Se recomienda hacer la medición de Cu en al menos $n = 6$ muestras. De esta forma nuestro modelo de medición final esta basado en la siguiente expresión.

$$\gamma_i = \gamma_{i_i} + \beta \quad (26)$$

Donde

γ_i concentración de masa obtenida del modelo matemático de medición para una muestra.

β fuente de incertidumbre debida a la reproducibilidad obtenida a partir de la medición de n muestras.

Esta incertidumbre obtenida es relativa (adimensional), para asignarle unidades se multiplica por la concentración de la repetibilidad.

$$u_i = u_{combinada} * \gamma_i \quad (29)$$

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

$$U_{EXP} = u_i * k \quad (30)$$

Nota:

El valor del factor de cobertura cambia con el nivel de confianza considerado.

4.2.6. En la tabla 1 se muestra una propuesta de formato de informe de estimación de incertidumbre en la medición.

Tabla 1

Tabla de fuentes de incertidumbre en la Medición de Cromo (VI) en Aguas Residuales.								
Nº	Magnitud de entrada Xi Fuente de incertidumbre	Valor estimado xi	unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar u(xi)	Contribución ui(y)
$\alpha_{(x-B)}$	Concentración de la muestra a partir de la curva C_{x-B}							
	Concentración del MRC a partir de la curva							
	Concentración de la curva C_x							
	Concentración del blanco a partir de la curva C_B							
fd_n	factor de dilución,							
fr	factor de corrección.							
Reprod.	Reproducibilidad de la medición							

En la tabla 2 se muestra el formato de informe de estimación de incertidumbre en la medición de cromo hexavalente.

Nº	Magnitud de entrada Xi Fuente de incertidumbre	Valor estimado xi	unidades	Fuente de información	Incertidumbre original	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar u(xi)	Contribución ui(y)
1	Curva de calibración	0,1989	mg/L	Mediciones repetidas	0,00045	A, normal	0,0023	0,00225
2	factor de dilución, fd	10	mL	Mediciones repetidas	0,03672	A, normal	0,037	0,00367
	Incertidumbre de la concentración de la muestra a partir de la curva		mg/L	Mediciones repetidas		A, normal		0,0086
4	Reproducibilidad de la medición, C_m	2,010	mg/L	Mediciones repetidas	0,00079	A, normal	0,0008	0,000394
							U rel	0,0086
	Concentración de masa, γ_{CrVI}	2,01	mg/L				0,017	
	Concentración de masa, γ_{CrVI}	2,01	mg/L	U expandida considerando un factor de cobertura K=2			0,034	

4.3.7 En la figura 1 se muestra un ejemplo de la grafica de contribuciones en la medición de Cromo (VI)

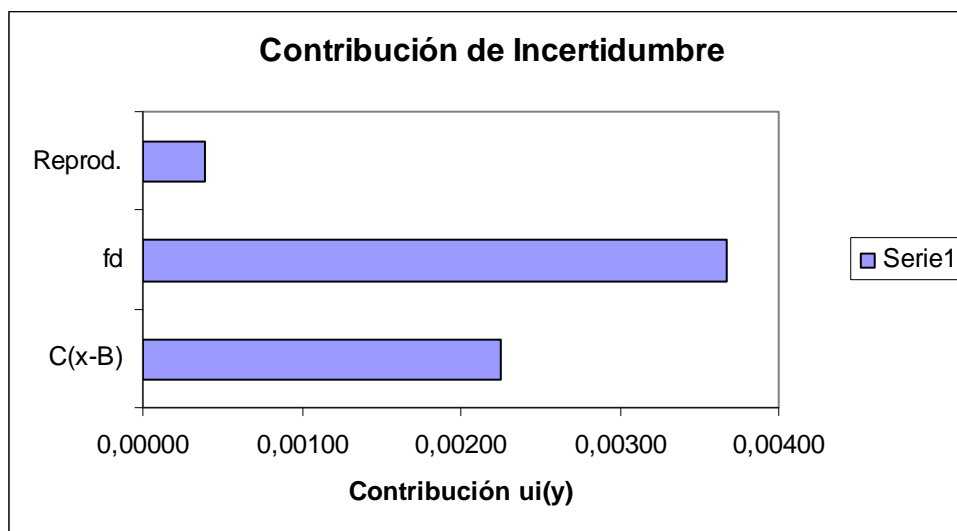


Figura 1

5.0 Referencias

1. "Políticas Referentes a la Trazabilidad e Incertidumbres de Mediciones" entidad mexicana de acreditación, Enero 2002, México D.F.
2. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"; Eurachem / CITAC Guide ; Second Edition; QUAM:2000.P1.

ANEXO 6 Buenas Prácticas de Laboratorio (bpl) en Espectrofotometría Ultravioleta Visible.

A continuación se enlistan algunas de las bpl para mediciones en ultravioleta visible, considerándolas como medidas preventivas a efectuar con el fin de minimizar la obtención de resultados de operación o de mediciones incorrectas, las actividades realizadas deben ser documentadas con el fin de evidenciar su cumplimiento.

1. Requisitos en el laboratorio

- Condiciones ambientales.
- Espacio
- Condiciones eléctricas
- Seguridad

2. -Limpieza del material de vidrio.

3.- Limpieza y cuidados de las celdas.

4.- Cuidados del espectrofotómetro ultravioleta visible.

5. -Preparación de muestras.

6. -Uso de Materiales de Referencia.

Las buenas prácticas de laboratorio forman parte del proceso de control de calidad, cubren aspectos sencillos del trabajo diario en el laboratorio, deben documentarse y habilitarse formalmente, cubren aspectos como: mantenimiento, registros, manejo y disposición de muestras, control de reactivos, limpieza del material de vidrio, ambiente, etc.

1. Requisitos en el laboratorio

- Condiciones ambientales.
 - ❖ En un área libre de polvo y vapores corrosivos para instalar el instrumento para una máxima estabilidad y un mantenimiento mínimo.
 - ❖ Mantener la humedad relativa del ambiente entre 45% y 60 %
 - ❖ Mantener la temperatura del laboratorio entre 17° C y 25° C.
 - ❖ Evitar la exposición del instrumento a los rayos solares.
 - ❖ Disponer de un cuarto bien iluminado.

- Espacio
 - ❖ Colocar el instrumento en una mesa de dimensiones adecuadas.
 - ❖ Disponer de una mesa de preferencias antivibratoria, plana, limpia y seca.

- Condiciones eléctricas
 - ❖ Consultar los requerimientos eléctricos especificados en al manual del instrumento.
 - ❖ Evitar fluctuaciones de la potencia eléctrica, utilizando reguladores de poder.
 - ❖ Disponer de conexión a tierra física

- Seguridad
 - ❖ Utilizar guantes, bata de laboratorio, lentes de seguridad .
 - ❖ Nunca realizar ajustes al instrumento o reemplazar partes esenciales, lo debe de hacer el técnico de servicio.
 - ❖ El servicio deberá estar a cargo de un especialista.
 - ❖ Almacenar residuos químicos en lugares especiales para ello nunca en el laboratorio
 - ❖ Trabajar en campana de extracción cuando sea necesario

- ❖ Mantener etiquetadas todas las sustancias químicas utilizadas en el laboratorio.

2. Limpieza del material de vidrio

- Analitos inorgánicos
 - ❖ Enjuagar el material con agua (3 veces)
 - ❖ Llenar con HNO₃ 20 % (v/v), dejar reposar durante toda la noche
 - ❖ Desechar el HNO₃ y enjuagar con agua (5 veces)
 - ❖ Dejar el material lleno con agua durante toda la noche
 - ❖ Desechar el agua y poner a secar en un área limpia
- Analitos orgánicos
 - ❖ Lavar el material con agua y jabón libre de fosfatos
 - ❖ Enjuagar con agua; puede ser de la llave; posteriormente enjuagar con agua de medición (3 veces)
 - ❖ Enjuagar con acetona (2 veces) grado reactivo.
 - ❖ Enjuagar con el disolvente que se utilizará en la medición, por ejemplo: Medición de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), enjuagar el material con cloroformo.
- Casos especiales. En la medición de cianuros es importante que el material no contenga restos de ácido.
 - ❖ Enjuagar con acetona si el material presenta restos de grasas, aún cuando se van a medir analitos inorgánicos.

3. Limpieza de las celdas

4.

- ❖ Las celdas son la base de cualquier análisis por espectrofotometría
- ❖ Los residuos de análisis previos causan desviaciones en los resultados, baja sensibilidad y precisión pobre
- ❖ Limpiar regularmente las celdas.
- ❖ Mantener juegos de celdas igualadas
- ❖ Utilizar guantes para su manipulación
- ❖ Evitar tocar las ventanas ópticas que ocasione depósitos de grasa o huellas dactilares
- ❖ Limpiar las celdas antes y después de su uso.
- ❖ Al final de un día de medición, limpiarlas, secarlas y guardarlas en su contenedor.
- ❖ Guardar las celdas en un desecador.
- ❖ No utilizar cepillos para la limpieza exterior de las celdas.
- ❖ No utilizar aire comprimido para secarlas.

5. Cuidados del Espectrofotómetro

- ❖ Antes de encender el espectrofotómetro, asegurarse que el compartimiento de muestra está vacío.
- ❖ Si se cuenta con sistemas de muestreo (celdas de flujo o automuestreadores), verificar que no obstruyan el paso de la radiación.
- ❖ Seguir el procedimiento de encendido recomendado por el fabricante por ejemplo encender el espectrofotómetro, posteriormente la computadora y finalmente la impresora.
- ❖ Dejar el instrumento encendido al menos 30 minutos (o lo recomendado por el fabricante), antes de empezar con las mediciones.
- ❖ Establecer un programa de calibraciones y verificaciones instrumentales
- ❖ Establecer un programa de mantenimiento preventivo
- ❖ Los servicios deberán ser realizados por personal especializado
- ❖ Mantener un listado de los consumibles más comunes
- ❖ Mantenerlo limpio y libre de polvo
- ❖ Limpiar inmediatamente cualquier sustancia que se derrame sobre el espectrofotómetro o en el compartimiento de muestra.
- ❖ Nunca dejar las celdas con muestra dentro del instrumento Mantener las ventanas ópticas limpias, realizando la limpieza con papel para lentes utilizando un poco de alcohol etílico
- ❖ Establecer un programa de calificación (CEIMA)
- ❖ Establecer un programa de mantenimiento preventivo

6. Preparación de muestras.

- Considerar:
 - ❖ La naturaleza de la muestra
 - ❖ El componentes que se desea determinar
 - ❖ Los demás constituyentes presentes
 - ❖ La exactitud de longitud de onda deseada.
 - ❖ El tiempo disponible.
 - ❖ Una disolución del analito(s) de interés adecuada para la medición espectrofotométrica debe tener las siguientes propiedades:
 1. Las especies absorbentes deberán tener estabilidad por un periodo de tiempo razonable, que permita realizar mediciones repetibles.
 2. La inestabilidad se puede deber a diferentes factores: oxidación, descomposición fotoquímica, disolvente, pH, temperatura
 3. Disolución: establecer un tiempo determinado y realizar todas las mediciones iguales. Solubilidad Las disoluciones deben ser totalmente solubles.
 - ❖ Las mediciones de coloides o material insoluble, producirán resultados sin repetibilidad, debido a que sigue reaccionando o hidrolizándose el material con el disolvente.
 - ❖ Se produce dispersión de la radiación.

- ❖ Algunos productos insolubles pueden ser extraídos en disolventes diferentes.
- Disolventes comunes
 - ❖ Agua.
 - ❖ Disoluciones de HCl, H₂SO₄, NaOH aprox. 0,1 eq/L
 - ❖ Disoluciones amortiguadoras de pH que no contengan sustancias absorbentes por ejemplo mezclas de fosfato diácido de sodio con fosfato ácido de sodio, útiles en el intervalo de 4,5 a 8,9 de pH.
 - ❖ Disolventes orgánicos, grados espectroscópico, por ejemplo piridina, benceno, cloroformo, alcohol etílico etc.

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	11	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
5	14	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
8	23	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
10	25	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 2: validación y verificación	41 y 42	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Anexo 3: Figura 1	44	Se actualizó la fecha de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 por NMX-EC-17025-IMNC-2006
Observaciones:		