

RESULTADOS DEL ENSAYO DE APTITUD CENAM-710-V-01-2008 EN LA MAGNITUD DE VOLUMEN EN 50 mL Y 100 mL PARA LABORATORIOS ACREDITADOS

J. Manuel Maldonado R, Sonia Trujillo J
División de Flujo y Volumen
Centro Nacional de Metrología
(52) 442 2 11 05 00 y mmaldon@cenam.mx y strujill@cenam.mx

Resumen: Se presentan los resultados del ensayo de aptitud CENAM-710-V-01/2008 en medición de volumen de líquidos. En este evento participaron los laboratorios acreditados por la ema en la magnitud de volumen para la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. El CENAM participó como laboratorio piloto estableciendo el valor de referencia en cada una de las pruebas que integraron el ensayo de aptitud. El alcance del ensayo incluyó la calibración de un matraz de 100 mL calibrado en el modo para contener y en el modo para entregar, así como la calibración de un picnómetro de 50 mL. El ensayo se desarrolló en el esquema de estrella y se completó en dos rondas, de tal manera que los laboratorios que obtuvieron resultados no satisfactorios en la primera ronda tuvieron una segunda oportunidad de participar. La participación fue de un total de 19 laboratorios de los cuales 14 laboratorios participaron en todo el alcance del ensayo, dando un total de 51 resultados de calibración. De estos resultados, el 16 % mostró un error normalizado mayor que uno.

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 [1], los laboratorios de calibración deben asegurar la calidad de los resultados de las mediciones en los servicios que ofrecen al sector usuario. Una de las maneras de asegurar y evidenciar este requisito es mediante la participación del laboratorio en ensayos de aptitud. La Entidad Mexicana de Acreditación (ema) propuso esta ensayo a los laboratorios de calibración acreditados como parte de su programa para asegurar las mediciones realizadas por los laboratorios acreditados en la magnitud de volumen cuya acreditación incluye los artefactos propuestos para el ensayo de aptitud.

Asimismo, el ensayo de aptitud se desarrolló con el fin de que los laboratorios acreditados o en proceso de acreditación demuestren sus capacidades de medición en la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico y en caso de encontrar inconsistencias, que estas lleven al laboratorio a proponer oportunidades de mejora.

El Centro Nacional de Metrología (CENAM), participo como laboratorio piloto para mantener el control metrológico de los recipientes utilizados en el ensayo y establecer los valores de referencia.

2. ENSAYO DE APTITUD

2.1 Desarrollo del ensayo

Para el desarrollo del ensayo de aptitud se usaron 3 matraces volumétricos aforados de 100 mL y 3 picnómetros tipo gay-Lussac de 50 mL. Los laboratorios participantes se dividieron en 2 grupos, a cada grupo se le asignó un juego consistente en 1 matraz volumétrico aforado de 100 mL y 1 picnómetro tipo gay-Lussac de 50 mL dejando un juego en el CENAM para resolver cualquier eventualidad que pudiese ocurrir durante el desarrollo del ensayo de aptitud.



Figura 1. Picnómetro tipo gay-Lussac y matraz volumétrico aforado.

Cada laboratorio calibró el volumen del picnómetro y el volumen del matraz volumétrico. La calibración del matraz se realizó en dos modos, para contener y para entregar. En cada prueba, el laboratorio

informó el volumen calibrado a la temperatura de referencia de 20 °C.

Antes de iniciar el ensayo, el CENAM realizó mediciones del volumen de los 6 artefactos con la finalidad de verificar la estabilidad de los mismos y tener un valor inicial de referencia. Posteriormente, durante el desarrollo del ensayo, el CENAM realizó mediciones de los artefactos antes y después de la participación de cada laboratorio.

El esquema de la circulación de los artefactos fue en forma de estrella, de modo que después de la participación de cada laboratorio, los artefactos regresaban al CENAM para su medición. En este proceso, cada laboratorio fue responsable de recoger los recipientes en CENAM, realizar las mediciones y regresarlos al CENAM.

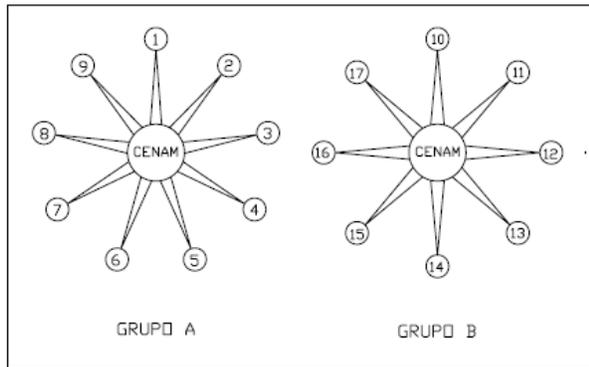


Figura 2. Esquema de circulación tipo estrella.

La segunda ronda de mediciones conservo el esquema de participación utilizando recipientes diferentes.

2.2 Laboratorio piloto.

El laboratorio de pequeños volúmenes de la División de Flujo y Volumen de CENAM fue el responsable de realizar las mediciones de los recipientes volumétricos, así como determinar los valores de referencia para cada uno de ellos.

2.2.1 Instalaciones y Equipo.

El laboratorio cuenta con condiciones ambientales controladas de temperatura y mantiene una presión positiva en el interior del laboratorio, las condiciones ambientales prevalecientes en el desarrollo de las pruebas y los equipos usados para este fin se describen en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Condiciones ambientales del laboratorio

Variable	Valor promedio	Variación máxima durante la calibración
Presión atmosférica	810 hPa	3.2 hPa
Humedad	40 %	5 %
Temperatura	19.5 °C	0.4 °C

Tabla 2. Equipos utilizados en la calibración del volumen de los recipientes

Equipo	Alcance de medición	Resolución	U*
Balanza	210 g	0.01 mg	0.16 mg
Termómetro agua	0 °C a 60 °C	0.01 °C	0.02 °C
Barómetro	60 kPa a 100 kPa	1 Pa	4 Pa
Hidrómetro	10 % a 95 %	0.1 %	3 %
Termómetro aire	15 °C a 35 °C	0.1 °C	0.2 °C
Baño termostático	Con capacidad de 30 L y estabilidad térmica de 0.01 °C		

*U Incertidumbre expandida, con un factor de cobertura $k=2$, para un nivel de confianza de 95 % aproximadamente [2,3].

2.2.2 Líquido de prueba.

Para la determinación del volumen de los recipientes se utilizó agua ultra pura con una resistividad de 18 MΩ·cm medida al final del proceso de purificación, al momento de recibirse en el recipiente colector.

2.3 Características de los recipientes.

Las características de los matraces volumétricos de 100 mL y los picnómetros de 50 mL utilizados en la ensayo de aptitud se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Características de los recipientes utilizados

Característica	Matraz	Picnómetro
Volumen nominal	100 mL	50 mL
Material	Vidrio borosilicato	Vidrio borosilicato
Clase	A	A
Tolerancia ISO 4787 [4]	± 0.1 mL	No especifica
U requerida	± 0.03 mL	N/A

2.4 Participantes.

Los 19 participantes en el ensayo de aptitud se enlistan en a continuación de los cuales uno de ellos se encontraba en proceso de acreditación al momento de realizarse este ensayo.

Tabla 4. Lista de laboratorios participantes.

Laboratorio
Analítica Representaciones, S.A. de C.V. Laboratorio de Calibraciones de Arsa
Asesoría y Servicios Integrales en Calibración, S. C., Laboratorio Querétaro.
Brown-Forman Tequila México, S. de R.L. de C.V. Laboratorio de Metrología de Brown-Forman Tequila México
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial
Centro de Investigación Científica de Yucatán
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, s.c.
Centro Regional de Optimización y Desarrollo de Equipos
CIATEC, A.C.
CIATEQ, A.C.
Comisión Federal de Electricidad – Gerencia de Estudios de Ingeniería Civil Subgerencia de Seguridad de Estructuras - Laboratorio de Metrología
Instituto Mexicano del Petróleo. Laboratorio Institucional de Metrología
Kglm Metrología
MetAs, S. A. de C. V.
Metrología y Servicios de Pesaje, S.A. de C.V.
Metrología y Suministros de Veracruz S.A. de C.V.
SIMCA, Grupo Industrial S.A. de C.V.
Sistemas Integrales de Calibración y Aseguramiento Metrológico, S.A. de C.V.
Tecnología Avanzada en Calibración, S.A. de C.V.
Universidad Nacional Autónoma de México

2.4.1 Programa de participación.

Los participantes del ensayo de aptitud se dividieron en dos grupos, cada participante contó con una semana (7 días) para llevar a cabo el proceso de su participación, estas incluyeron: recepción de los recipientes, ambientación, calibración, informes de medición y entrega de recipientes al CENAM.

En la tablas 5 se presenta el programa de participación de ambos grupos A y B para la primera ronda, y en la tabla 6 se presentan los grupos A´ y B´ para la segunda ronda.

Tabla 5. Participación primera ronda

No. de laboratorios	Grupo A	
	del	al
9	31 de octubre del 2008	12 de marzo del 2009
No. de laboratorios	Grupo B	
	31 de octubre del 2008	16 de marzo del 2009

Tabla 6. Participación segunda ronda

No. de laboratorios	Grupo A´	
	del	al
6	15 de mayo del 2009	27 de agosto del 2009
No. de laboratorios	Grupo B´	
	1 de julio del 2009	27 de agosto del 2009

2.4.2 Equipos.

La tabla 7 presenta las características metrológicas de los equipos de medición con que cuentan los laboratorios participantes para cada una de las magnitudes involucradas y los requisitos que especifica de la norma ISO 4787/1983 [4] para la aplicación del método gravimétrico en la determinación del volumen a 20 °C. Se puede observar que el equipamiento de los laboratorios es mejor que el requerido de la norma y lo cumplen todos los laboratorios.

Tabla 7. Equipamiento de los laboratorios

Magnitud	Laboratorios		ISO 4787 [4] Resolución
	Mejor Resolución/U	Menor Resolución/U	
Masa	0.000 01 g/ 0.000 023 g	0.01 g/ 0.012 g	0.01 g
Temperatura agua	0.01 °C 0.02 °C	0.1 °C 0.32 °C	0.1 °C
Temperatura aire	0.1 °C 0.026 °C	1 °C 0.65 °C	1 °C
Humedad	1 % 0.85 %	1 % 3 %	1 %
Presión atmosférica	0.001 kPa 0.001 4 kPa	0.1 kPa 0.15 kPa	0.1 kPa

2.5 Procedimiento.

Cada laboratorio realizó la calibración de los recipientes volumétricos de acuerdo al método gravimétrico y usando sus propios procedimientos.

El procedimiento en general contiene los siguientes puntos:

- I. Limpieza del recipiente
- II. Ambientación en el laboratorio
- III. Llenado del recipiente y ajuste
- IV. Medición de la temperatura del agua
- V. Medición de las condiciones ambientales (presión atmosférica, humedad y temperatura del aire)
- VI. Determinación de la masa de agua contenida o entregada por el recipiente
- VII. Determinación del volumen del recipiente a una temperatura de 20 °C

Para favorecer el equilibrio de temperatura entre el recipiente, el líquido de prueba y el ambiente, el CENAM utilizó un baño termostático en donde se hizo el ajuste del volumen con el recipiente inmerso dentro del baño.



Figura 3. Instalación usada por CENAM para la calibración de los recipientes.

2.6 Modelo matemático.

El modelo matemático para determinar el volumen de un recipiente por el método gravimétrico se presenta a continuación.

$$V_{20} = \frac{((L_f + C_{if}) - (L_i + C_{ii})) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha(t_r - 20))}{(\rho_A + C_{ed} - \rho_a)} + C_{rep} + C_{am} \quad (1)$$

Donde:

V_{20}	mL	Volumen del recipiente a una temperatura de 20 °C
L_f	g	Lectura final (matraz lleno), en la balanza
C_{if}	g	Corrección por la calibración de la balanza, para la pesada del

recipiente lleno.

L_i	g	Lectura inicial (matraz vacío), en la balanza
C_{ii}	g	Corrección por la calibración de la balanza, para la pesada del recipiente vacío
ρ_a	g/cm ³	Densidad del aire
ρ_p	g/cm ³	Densidad de las pesas de referencia
α	1/°C	Coefficiente cúbico de expansión térmica del recipiente
t_r	°C	Temperatura del recipiente, igual a t_A
ρ_A	g/cm ³	Densidad del agua
C_{ed}	g/cm ³	Corrección por modelo matemático para la densidad del agua
C_{rep}	mL	Corrección por el proceso de calibración del matraz
C_{am}	mL	Corrección por ajuste de menisco
t_A	°C	Temperatura del agua

Las correcciones C_{ed} , C_{rep} y C_{am} son correcciones cuyo valor es cero, pero no así su incertidumbre, por lo que se han incorporado al modelo matemático para evaluar su contribución en la incertidumbre del mensurando.

La densidad del agua se determinó en función de su temperatura " t_A " haciendo uso del modelo matemático presentado en el documento "Recommended tables for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports [6]"

La densidad del aire se determinó en función de las condiciones ambientales de temperatura presión atmosférica y humedad haciendo uso del modelo matemático presentado en la recomendación R111-1 de la OIML, 2004 [5].

3. RESULTADOS

Se presentan los resultados obtenidos del ensayo de aptitud, primeramente se indican las mediciones del CENAM a partir de las cuales se define el valor de referencia, enseguida se indican los resultados de la participación de los laboratorios en la primera ronda y posteriormente los resultados de la segunda ronda, para los laboratorios que así lo requirieron.

Tabla 8. Valores de referencia, CENAM

	Recipiente	$V_{20\text{°C}}/\text{mL}$	$s/\text{mL}/n$	U/mL $k=2$
PRIMERA RONDA	*P 18	51.737 4	0.000 9/6	0.003 0
	P 19	51.698 4	0.000 6/12	
	P 20	51.874 0	0.000 8/16	
	*M 2, *PC	99.975	0.008/15	0.011
	M 2, *PE	99.672	0.029/16	0.022
	M 5, PC	99.972	0.008/17	0.011
	M 5, PE	99.660	0.034/17	0.022
SEGUNDA RONDA	P 22	51.952	0.001 4/7	0.003 0
	P 21	51.304	0.001 3/8	
	M 5A, PC	99.965	0.011/16	0.011
	M 5A, PE	99.620	0.032/13	0.022
	M 3, PC	99.956	0.013/12	0.011
	M 3, PE	99.642	0.038/10	0.022

* P = Picnómetro, M = Matraz, PE= para entregar y PC = para contener

3.1 Mediciones CENAM

Los valores de referencia se definieron tomando en cuenta las mediciones realizadas a los artefactos antes de iniciar el ensayo y las mediciones hechas antes y después de la participación de cada laboratorio, cada uno de estos eventos de calibración consistió de por lo menos 4 mediciones consecutivas. El valor de referencia del volumen, $V_{20\text{°C}}$ para cada recipiente se definió como el promedio de los valores promedio del volumen en cada uno de los eventos de calibración realizados. La desviación estándar se refiere a los volúmenes promedio y n al número de eventos de calibración realizados para cada artefacto.

La incertidumbre se estimó en base a la GUM [2] en la tabla 8A se presenta un condensado de la evaluación de incertidumbre, la variable balanza engloba la contribución debida a la lecturas inicial y final de masa, así como la correspondiente a la calibración de la balanza, la densidad del aire incluye las incertidumbres debidas a la presión atmosférica, humedad y temperatura del aire, la

densidad del agua incluye la incertidumbre del modelo matemático y la correspondiente a la temperatura del agua. Estas variables se han combinado y se han categorizado como tipo B, la incertidumbre combinada para cada artefacto se ha determinado combinando esta incertidumbre con la incertidumbre por repetibilidad (C_{rep}) o tipo A calculada a partir del valor promedio de la desviación estándar de las mediciones realizadas en dos eventos consecutivos de calibración realizados por CENAM (CENAM-laboratorio x - CENAM) para cada artefacto.

Tabla 8A. Evaluación de incertidumbre

Variable	Contribución
	$u_v(x_i), \text{mL}$
Balanza	6.61E-05
Densidad del aire	9.29E-05
Densidad del agua	1.30E-03
Densidad de las pesas	1.00E-04
Coficiente cúbico de expansión, α	7.00E-05
C_{am}	3.80E-03
u_c , tipo B	4.02E-03
Matraz Contener	
s/n	9.9E-03/8
$u(C_{rep})$, Tipo A	3.50E-03
u_c	5.3E-03
$U, k=2$	0.011
Matraz Entregar	
s/n	29.7E-03/8
$u(C_{rep})$, Tipo A	1.05E-02
u_c	1.1E-02
$U, k=2$	0.022
Picnómetro	
s/n	4.2E-03/8
$u(C_{rep})$, Tipo A	1.50E-03
u_c	1.5E-03
$U, k=2$	0.003

3.2 Mediciones de los laboratorios participantes

La participación de los laboratorios en el ensayo de aptitud se limitó a los alcances de su acreditación, de manera que de los 19 laboratorios participantes 14 participaron en la calibración de picnómetros, 19 en la calibración del matraz en el modo para contener y 18 en la calibración del matraz en el modo para entregar.

En las tablas 9 y 10 se presentan los resultados de las mediciones de los laboratorios para la primera y segunda ronda.

3.3 Evaluación de los resultados.

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se hizo mediante el uso del error normalizado En , el cual esta basado en técnicas estadísticas y nos permite comparar el valor del laboratorio con el valor de referencia haciendo una evaluación respecto a las incertidumbres de medición.

Un resultado confiable es aquél cuyo valor absoluto de En es menor o igual que la unidad, $|En| \leq 1$.

El cálculo del error normalizado se lleva a cabo usando la siguiente ecuación:

$$En_i = \frac{(LAB_i - REF)}{\sqrt{U_{LAB_i}^2 + U_{REF}^2}}$$

Dónde:

LAB_i Valor de volumen reportado por el laboratorio a evaluar.

REF Valor de referencia.

U_{LAB_i} Incertidumbre del volumen reportada por el laboratorio a evaluar

U_{REF} Incertidumbre del valor de referencia

Ambas incertidumbres se refieren a la incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k=2$, y declaradas con un nivel de confianza de aproximadamente 95,5 %.

La evaluación del En se hace para cada uno de los recipientes.

4. DISCUSIÓN

En la primera ronda se evaluaron un total de 51 resultados de calibración emitidos por los laboratorios para los diferentes recipientes. De éstos resultados, 22 mostraron un En mayor que 1, de los cuales 5 corresponden a la calibración del picnómetro, 10 a la calibración del matraz en el modo para contener y 7 a la calibración del matraz en el modo para entregar, tal como se muestra en la tabla 9.

En la tabla 10 se muestran los resultados después de la segunda participación, en donde los 13 laboratorios que presentaron un En mayor que uno

se han señalado sombreando la identificación del recipiente en el que participaron, de manera que en la misma tabla se puede observar los resultados finales de la participación de los 19 laboratorios.

Al incorporar los resultados de los laboratorios participantes en la segunda ronda, se observan los siguientes resultados: en la calibración de picnómetros, 2 de 14 laboratorios (14 %) mostraron un error normalizado mayor que uno, teniendo un valor máximo de 1.4; en la calibración de matraz en el modo para contener, 3 de 19 laboratorios (16 %) mostraron un error normalizado mayor que uno, teniendo un valor máximo de 4.2; y en el matraz en el modo para entregar, 3 de 18 laboratorios mostraron un error normalizado mayor que uno, teniendo un valor máximo de 6.0.

De los 19 laboratorios participantes en el ensayo de aptitud una vez concluidas las dos rondas 5 laboratorios mostraron un error normalizado mayor que 1.

De un total de 51 servicios evaluados 8 (16 %) mostraron un error normalizado mayor que uno.

Un parámetro importante en la evaluación del error normalizado es la incertidumbre reportada por el laboratorio para cada uno de los servicios. Una incertidumbre subestimada puede dar origen a En mayor que 1, pudiendo interpretarse que el laboratorio genera resultados no válidos, mientras que incertidumbres sobreestimadas pueden ocultar resultados no válidos.

La mayor incertidumbre reportada por los laboratorios en la calibración de picnómetros fue de 0.2 mL, sin embargo este valor de incertidumbre es atípico en este tipo de calibraciones, razón por la cual no se incluye en la tabla 11.

Tabla 11. Incertidumbres expandidas reportadas por los laboratorios y el CENAM

	Laboratorios		CENAM
	<i>U</i> mínima mL	<i>U</i> máxima mL	<i>U</i> mL
Recipientes			
Picnómetro	0.001 8	0.05	0.003
Matraz modo contener	0.009 7	0.165	0.011
Matraz modo entregar	0.014	0.14	0.022

PRIMERA RONDA											
Laboratorio	PICNÓMETRO				MATRAZ CONTENER				MATRAZ ENTREGAR		
	Recipiente	$U, k=2$ mL	$V_{lab} - V_{ref}$ mL	$ En $	Recipiente	$U, k=2$ mL	$V_{lab} - V_{ref}$ mL	$ En $	$U, k=2$ mL	$V_{lab} - V_{ref}$ mL	$ En $
A	18	0.024	-0.007	0.31	2	0.113	-0.005	0.04	0.14	-0.022	0.16
B	18	0.001 1	-0.003	1.1	2	0.009 7	-0.038	2.6	0.034	-0.103	2.6
C	19	0.007	0.003	0.34	2	0.013	-0.020	1.2	0.014	-0.161	6.2
D	19	0.002 3	0.000 6	0.16	2	0.0227	-0.013	0.51	0.022 6	0.027	0.86
E	19	0.006 6	-1.007	139	5	0.018	-0.069	3.3	0.022	-0.153	4.9
F	----	-----	-----	----	2	0.016	-0.140	7.2	0.019	-0.005	0.17
G	----	-----	-----	----	5	0.046	-0.012	0.25	0.06	0.010	0.16
H	19	0.033	0.009	0.26	2	0.04	-0.045	1.1	0.04	-0.032	0.70
I	20	0.004	-0.005 5	1.1	2	0.039	-0.043	1.1	0.039	-0.031	0.69
J	20	0.001 8	0.001	0.22	5	0.008 8	0.006	0.40	0.02	0.089	3.0
K	20	0.02	0.006	0.30	5	0.12	-0.132	1.1	0.11	-0.059	0.53
L	20	0.005	-0.031	5.3	5	0.02	-0.092	4.0	0.02	0.030	1.0
M	20	0.003	-0.016	3.8	5	0.06	-0.013	0.21	0.06	-0.070	1.1
N	20	0.005	-0.002	0.34	5	0.012	-0.023	1.4	0.021	0.016	0.53
O	----	----	----	----	5	0.02	0.008	0.35	0.03	0.010	0.27
P	----	----	----	----	2	0.016	-0.035	1.8	----	-----	----
Q	19	0.05	0.004	0.07	2	0.013	-0.008	0.47	0.031	0.019	0.50
R	----	----	----	----	2	0.165	-0.032	0.19	0.134	-0.149	1.1
S	20	0.011	0.004	0.35	5	0.026	0.012	0.43	0.048	0.024	0.45

Tabla 9. Resultados de calibración de los laboratorios para el picnómetro y matraz en el modo para contener y en el modo para entregar. Primera ronda

PRIMERA RONDA + SEGUNDA RONDA												
Laboratorio	PICNÓMETRO				MATRAZ CONTENER				MATRAZ ENTREGAR			
	Recipiente	$U, k=2$	$V_{lab} - V_{ref}$	$ En $	Recipiente	$U, k=2$	$V_{lab} - V_{ref}$	$ En $	Recipiente	$U, k=2$	$V_{lab} - V_{ref}$	$ En $
		mL	mL			mL	mL			mL	mL	
A	18	0.024	-0.007	0.31	2	0.113	-0.005	0.04	2	0.14	-0.022	0.16
B	22	0.003	0.006	1.4	5A	0.02	0.013	0.57	5A	0.024	-0.003	0.09
C	19	0.007	0.003	0.34	3	0.014	0.026	1.5	3	0.014	-0.144	6.0
D	19	0.002 3	0.000	0.16	2	0.022 7	-0.013	0.51	2	0.022 6	0.027	0.86
E	21	0.004 3	-0.006	1.1	5A	0.009 7	-0.054	3.7	5A	0.027	-0.082	2.4
F	----	----	----	----	3	0.013	0.003	0.18	2	0.019	-0.005	0.17
G	----	----	----	----	5	0.046	-0.012	0.25	5	0.06	0.010	0.16
H	19	0.033	0.009	0.26	3	0.12	-0.006	0.05	2	0.04	-0.032	0.70
I	22	0.004	0.004	0.80	5A	0.045	0.010	0.22	2	0.039	-0.031	0.69
J	20	0.001 8	0.001	0.22	5	0.008 8	0.006	0.40	3	0.021	0.019	0.23
K	20	0.02	0.006	0.30	5A	0.12	0.045	0.37	5	0.11	-0.059	0.53
L	21	0.005 9	0.006	0.98	5A	0.037	-0.018	0.47	5A	0.081	-0.034	0.41
M	21	0.21	0.016	0.08	5	0.06	-0.013	0.21	3	0.06	0.008	0.06
N	20	0.005	-0.002	0.34	5A	0.014	0.015	0.84	5	0.021	0.016	0.53
O	----	----	----	----	5	0.02	0.008	0.35	5	0.03	0.010	0.27
P	----	----	----	----	5A	0.022	-0.104	4.2	----	----	----	----
Q	19	0.05	0.004	0.07	2	0.013	-0.008	0.47	2	0.031	0.019	0.50
R	----	----	----	----	2	0.165	-0.032	0.19	2	0.134	-0.149	1.1
S	20	0.011	0.004	0.35	5	0.026	0.012	0.43	5	0.048	0.024	0.45

Tabla 10. Resultados de calibración de los laboratorios para el picnómetro y matraz en el modo para contener y en el modo para entregar. Primera ronda + segunda ronda

Un aspecto importante y frecuentemente subvalorado en la calibración de recipientes volumétricos es la limpieza. Al hacer el ajuste del menisco, la falta de limpieza produce valores inferiores al valor del volumen convencionalmente verdadero, debido a que la altura del menisco es inferior a la altura que presentaría el menisco cuando las condiciones de limpieza son adecuadas. En la calibración de los recipientes para entregar, la falta de limpieza ocasiona que la película de líquido en las paredes internas del recipiente se distribuya de manera irregular o incompleta, originando así mismo, valores diferentes del volumen convencionalmente verdadero. La condición de limpieza debería generarse y mantenerse no solamente al inicio, sino a lo largo de toda la calibración.

5. CONCLUSIONES

1. De los 19 laboratorios participantes en la ensayo de aptitud, un laboratorio resultó con errores normalizados mayores que uno en los tres servicios de calibración: picnómetro, matraz modo contener y matraz modo entregar.
2. 4 (21 %) laboratorios presentaron errores normalizados mayores que uno en alguno de los servicios de calibración probados en la ensayo de aptitud.
3. Derivado de la revisión de los documentos solicitados a los laboratorios que participaron en esta ensayo de aptitud, se observó lo siguiente:
 - a. Se encontraron inconsistencias entre los valores de incertidumbre con los que se acredita un laboratorio y los valores establecidos en la guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico.
 - b. Se observó que algunos laboratorios reportaron valores de incertidumbre diferentes a las capacidades acreditadas.
 - c. Tomando como base los resultados de este ensayo de aptitud, algunos laboratorios podrían mejorar sus capacidades de medición.
4. La guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre para la expresión de las incertidumbres en la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico establece valores típicos de incertidumbre en la calibración de recipientes volumétricos. Las capacidades de medición mejores a las establecidas en la guía deben ser analizados con detenimiento para asegurar su validez.
5. Actualmente, las capacidades de medición de los laboratorios no hacen diferencia cuando se refieren al modo de calibración para contener o al modo para entregar, sin embargo es evidente que deben especificarse tales capacidades por separado ya que su incertidumbre es muy diferente.
6. Las posibles causas por las cuales un laboratorio pudo tener un error normalizado mayor que 1 pueden ser:
 - a. Limpieza deficiente del recipiente volumétrico.
 - b. Errores en el ajuste del menisco que define el volumen del recipiente volumétrico.
 - c. Falla en la determinación de la temperatura asignada al recipiente y al agua que este contiene.
 - d. Manipulación del recipiente en el proceso de pesado.
7. Con la información obtenida del ensayo de aptitud y en base a los resultados de las mediciones realizadas por CENAM (Tabla 8) la incertidumbre tipo A calculada como la desviación estándar experimental de la media de los valores promedio de las n calibraciones realizadas para cada artefacto, nos permiten concluir que la aportación de este parámetro esta subestimado en el caso del matraz. Considerando lo anterior la incertidumbre en estos servicios de calibración debería ser la siguiente (tomando el valor de desviación estándar experimental de la media del artefacto con el mayor número de mediciones realizadas):
 - a. Matraz para contener: $U=0.016$ mL ó $U=0.016$ %
 - b. Matraz para entregar: $U=0.068$ mL ó $U=0.068$ %

- c. Picnómetro : $U=0.002$ mL ó
 $U=0.004$ %

AGRADECIMIENTOS

A la Entidad Mexicana de Acreditación (**ema**) por darnos las facilidades para presentar los resultados de esta ensayo de aptitud.

A todos los laboratorios participantes por su esfuerzo y dedicación en el desarrollo de este ensayo de aptitud.

REFERENCIAS

- [1] NMX-EC-17025-IMNC-2006 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”
- [2] BIPM, *Evaluation of measurement data –Guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM.
- [3] Wolfgang A. Schmid y Ruben J. Lazos Martínez, “Guía para estimar la incertidumbre de la medición”, www.cenam.org/, 2000.
- [4] ISO 4787 1984 “Laboratory glassware -- Volumetric glassware -- Methods for use and testing of capacity”
- [5] OIML R111-1 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 and M3.
Part 1: Metrological and technical requirements
- [6] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell, “Recommended tables for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports”, *Metrologia* 2001, 38 301-309.