
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

MANUAL DE PRÁCTICAS DE LABORATORIO

ASIGNATURA METROLOGÍA (1503)

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA

MEDICIONES DE pH

1

PRÁCTICA 1

Incertidumbre en las determinaciones de pH

1. OBJETIVOS

Determinar el pH de una disolución acuosa y estimar su incertidumbre por calibración en dos puntos con un potenciómetro.

2. ANTECEDENTES

El valor de pH de las disoluciones acuosas es de gran importancia en diferentes actividades del quehacer humano que pueden ir desde una prueba rutinaria en cualquier laboratorio de análisis, durante el control de calidad en proceso, hasta un centro de investigación o de producción. Por citar algunos ejemplos, durante el análisis de agua, el uso de los medidores de pH tienen una aplicación muy amplia en la medición de acidez y alcalinidad. En la fabricación de productos alimenticios, es fundamental para asegurar la calidad del producto respecto a sus características organolépticas, las condiciones de conservación y de preservación. El control de pH en fluidos biológicos es muy importante para el diagnóstico de enfermedades. Además es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para usos y actividades agrícolas, como insumo primario y/o para el consumo humano.

2.1 Principio de medición de pH

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

El medidor de pH es un instrumento potenciométrico que incluye, dentro de su sistema de medida, un electrodo de referencia, un electrodo de vidrio, o bien un electrodo combinado con respuesta al pH y un instrumento de medida de potencial. Debido a la imperfección en el funcionamiento de los electrodos, es preciso calibrar el sistema de medición de pH con dos o más disoluciones patrón. Para ello se sumergen los electrodos sucesivamente en dos disoluciones patrón de pH, (P_1 y P_2), a la misma temperatura de la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, satisfaga la relación:

$$pH(P_1) < pH(X) < pH(P_2) \quad (1)$$

Electrodo de referencia || Disolución P_1 || Electrodo de vidrio ($f_{em} = E(P_1)$)

Electrodo de referencia || Disolución P_2 || Electrodo de vidrio ($f_{em} = E(P_2)$)

2.2 Mensurando

El pH en fase acuosa se define como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad del ion hidronio (protón hidratado, H^+):

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2)$$

Por ejemplo, "El pH de la muestra de agua residual es de 4.01 unidades de pH a 25 °C".

2.3 Sistema de Medición

El sistema de medición está integrado por una consola que contiene el sistema electrónico que presenta una pantalla que nos muestra las lecturas de medición, los electrodos de referencia, los materiales de referencia y un termómetro calibrado. También material de vidrio para contener las disoluciones.

2.4 Método de Medición

Para medir el valor de pH de la disolución problema, se sumergen los electrodos calibrados y se lee directamente el pH y se da por hecho que:

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

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (pH(P_2) - pH(P_1)) \quad (3)$$

donde:

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

$pH(P_1)$: Valor de pH del MRC1 (indicado por el fabricante).

$pH(P_2)$: Valor de pH del MRC2 (indicado por el fabricante).

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

$E(P_1)$: Diferencia de potencial medida para la muestra MRC1.

$E(P_2)$: Diferencia de potencial medida para la muestra MRC2.

2.5 Confirmación Metrológica

Las Características Metrológicas del Equipo de Medición (CMEM) son factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición y a través de la confirmación metrológica se confirman los Requisitos Metrológicos del Cliente (RMC).

Ejemplo de algunos RMC son: Intervalo de trabajo, sesgo, incertidumbre, estabilidad, deriva, resolución, entre otros.

2.6 Calificación de equipo

Después de realizar la confirmación metrológica, se elige el instrumento que cumpla los requisitos, seguido de adquirirlo con el proveedor, se realiza la Calificación de Diseño (CD) de acuerdo a los RMC establecidas, después se compra y al recibirlo se procede a la Calificación de Instalación (CI) después a la Calificación de Operación (CO) y por último a la Calificación de Desempeño (C de D) del equipo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material y Equipo

1. Medidor de pH.
2. Disoluciones buffer (denominadas en esta práctica MRC: material de referencia certificado).
3. Parrilla eléctrica con agitador magnético.
4. Vasos de precipitados.
5. Termómetro de líquido en vidrio.
6. Muestra problema (ácido cítrico 0.05 mol L⁻¹).
7. Agua destilada.

3.2 Desarrollo Experimental

El método de medición consiste en efectuar la calibración con los ajustes apropiados del medidor de pH, con la finalidad de que las lecturas proporcionadas por el instrumento sean las mismas que los valores de pH asignados a los patrones utilizados a la temperatura de la medición. Con este procedimiento se compensan las deficiencias de respuesta del electrodo de vidrio. Después de calibrar el electrodo, se determina la diferencia de potencial de las disoluciones amortiguadoras con las que fue calibrado, asegurándose de enjuagar con agua destilada el electrodo de vidrio entre cada medición.

3.3 Trazabilidad de mediciones de pH

La Guía ISO 17025, las series ISO 9000 y las Buenas Prácticas de Laboratorio consideran relevante la trazabilidad a patrones nacionales e internacionales, estableciendo con esto criterios de exactitud y de confianza. En las mediciones analíticas, generalmente no se utilizan instrumentos para medir valores absolutos de un parámetro (p.ej. temperatura), sino que se calibran utilizando materiales de referencia trazables a su vez a los nacionales o internacionales, deseablemente certificados.

4. RESULTADOS

Para la medición de pH se emplearán dos MCR conforme a lo establecido en antecedentes por la Ec.(1).

Cumplíéndose todas las condiciones anteriores, la relación entre el valor de pH de la disolución problema y el de las disoluciones patrón es de acuerdo a la Ec.(2) enunciada antes.

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

4.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre relevantes de acuerdo al modelo matemático se representan en el siguiente diagrama causa-efecto:

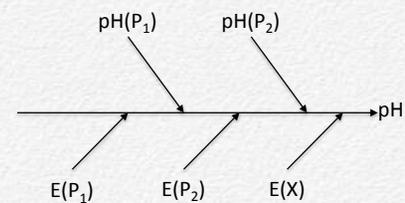


Fig. 1. Fuentes de incertidumbre para la medición de pH.

- Incertidumbre de los MRC (P_1 y P_2)

Se consultan en el certificado del MRC, o el informe de trazabilidad proporcionado por el proveedor. El factor de cobertura, para la incertidumbre estándar expandida, generalmente es $K = 2$, pero hay que confirmarlo en los documentos, quedando:

$$u = \frac{U}{k} \quad (4)$$

- Incertidumbre de la diferencia de potencial de los MRC P_1 y P_2 [$E(P_1)$ y $E(P_2)$] y la disolución del problema [$E(X)$]

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

1. Repetibilidad, proviene de las mediciones independientes del mismo MRC y de la muestra original.
2. Resolución del instrumento, que es una característica especificada por el fabricante y se le asume una distribución rectangular al introducirla en la propagación de incertidumbres.

4.2 Evaluación de la incertidumbre combinada

Si de la Ec.(3) se simplifica el modelo empleando las definiciones siguientes:

$$\Delta_M = E(X) - E(P_1) \quad (5)$$

$$\Delta_{Buffer} = E(P_2) - E(P_1) \quad (6)$$

Se obtiene,

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}} [pH(P_2) - pH(P_1)] \quad (7)$$

Si en Ec. (6) empleamos la ley de propagación de incertidumbre para obtener la incertidumbre combinada de p(X), se tiene

$$u_c^2(pH(X)) = \left[\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(P_1)} \cdot u(pH(P_1)) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(P_2)} \cdot u(pH(P_2)) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta_M} \cdot u(\Delta_M) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta_{Buffer}} \cdot u(\Delta_{Buffer}) \right]^2 \quad (8)$$

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

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(P_1)} = 1 - \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}} \quad (9)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(P_2)} = \frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}} \quad (10)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta_M} = \frac{pH(P_2) - pH(P_1)}{\Delta_{Buffer}} \quad (11)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta_{Buffer}} = [pH(P_2) - pH(P_1)] \left(\frac{\Delta_M}{\Delta_{Buffer}^2} \right) \quad (12)$$

5. CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es el mensurando de esta práctica?
2. ¿Cuál es el principio de la medición del pH?
3. Mencionar dos actividades donde sea crítica la medición de pH, evita utilizar los ejemplos de los Antecedentes.
4. De acuerdo a la práctica, al medir una diferencia de potencial ¿cuáles son las fuentes de incertidumbre relevantes?
5. Para dar trazabilidad a las mediciones analíticas, a diferencia de las mediciones físicas ¿qué se emplea como patrones de medición?
6. Señalar algunas diferencias entre los conceptos de calibración y ajuste de un sistema de medida.
7. Mencionar algunos ejemplos de materiales de referencia para mediciones analíticas.
8. Revisar en el Anexo 2 de la Guía de CENAM (indicada en las referencias) los conceptos y los criterios señalados para los conceptos: material de referencia y material de referencia certificado y expresa un comentario sobre la lectura.

6. REFERENCIAS

1. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de pH, CENAM, Abril 2008.
2. Procedimiento QU-003 Para la calibración de medidor de pH digitales. Centro Español de Metrología, sin fecha.
3. NMX-AA-008-SCFI-2000, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, "Análisis de Agua- Determinación del pH- Método de Prueba".
4. Quick Guide, Bench 700 Series, EUTECH INSTRUMENTS. OAKTON.
5. Guía sobre la Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos/CENAM/marzo de 2004.
6. Daniel C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, eighth ed., W.H. Freeman and

MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD

2

PRÁCTICA 2

Incertidumbre en las mediciones analíticas de conductividad electrolítica

1. OBJETIVOS

Estimar la incertidumbre en la medición de conductividad electrolítica de una disolución empleando un medidor de conductividad.

2. ANTECEDENTES

La conductividad de un material es una característica intrínseca relacionada con su facilidad para conducir la corriente eléctrica. Para un material conductor de forma cilíndrica de longitud L , sección transversal A y resistencia eléctrica R , su conductividad κ está dada por:

$$\kappa = \frac{L}{R \cdot A} [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}] \quad (1)$$

En el área química se expresa la conductividad (κ) de una disolución acuosa en [$S \cdot m^{-1}$]. Las características geométricas de la celda se agrupan en un solo término, denominado constante de celda:

$$K_{celda} = \frac{L}{A} [m^{-1}] \quad (2)$$

La conductividad resulta entonces:

$$\kappa = \frac{K_{celda}}{R} \quad (3)$$

La constante de celda es normalmente determinada por los fabricantes, y verificada por los usuarios, empleando un material de referencia, ya que las características geométricas de las celdas comerciales son muy complejas, imposibles de medir directamente.

La medición de conductividad electrolítica mediante una técnica absoluta (aquella cuyo resultado de medición es obtenido con leyes físicas en lugar de ser obtenido mediante la calibración utilizando materiales de referencia), emplea una celda electroquímica construida ex profeso y cuyas características geométricas son conocidas, incluyendo desde luego, la incertidumbre relacionada.

2.1 Mensurando

El mensurando es la conductividad electrolítica de una disolución líquida expresada en [$S \cdot m^{-1}$] o bien [$\mu S \cdot cm^{-1}$].

2.2 Intervalo de Trabajo

En la técnica de conductividad electrolítica normalmente los intervalos de trabajo están definidos por las constantes de celda y por las especificaciones del fabricante (Tabla 1).

Tabla I. Intervalos de trabajo

Intervalo de conductividad ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	Constante de celda
0.05 - 20	0.01
1 - 200	0.1
10 - 2000	1
100 - 20 000	10
1 000 - 200 000	50

2.3 Método de Medición

Medición de la constante de celda

El método de medición consiste en efectuar la calibración, mediante el ajuste apropiado de la constante de celda, del medidor de conductividad para que la lectura proporcionada por dicho equipo sea la misma que el valor de conductividad asignado al MRC utilizado a la temperatura de medición.

Una vez que la constante de celda ha sido ajustada, el valor de conductividad de una disolución de cloruro de potasio (KCl), normalizada a 25 °C, es:

$$\kappa_{25} = \kappa_T [1 + 0.019(25 - T)] \quad (4)$$

donde:

κ_{25} , es la conductividad normalizada a la temperatura 25 °C

T, es la temperatura observada

κ_T , es la conductividad medida de la disolución a la temperatura T

0,019, es la constante para corrección de temperatura en °C, para el KCl

La constante de corrección por temperatura es diferente para distintos compuestos, por lo que, si no es bien conocida, no es posible corregir los valores de conductividad a diferentes temperaturas.

2.4 Confirmación Metrológica (CM)

Las Características Metrológicas del Equipo de Medición (CMEM) son factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición. Las CMEM permiten realizar la comparación directa con los Requisitos Metrológicos del Cliente (RMC) para establecer la Confirmación Metrológica (CM).

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

Ejemplo de algunos RMC: intervalo de trabajo, sesgo, incertidumbre, estabilidad, deriva, resolución, entre otros.

2.5 Trazabilidad de la Medición

Los elementos de la trazabilidad en este tipo de mediciones son (Fig. 1):

1. El resultado de la medición cuyo valor es trazable. (La trazabilidad es hacia el SI, mediante los valores de los MRC con su incertidumbre).
2. 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).
3. Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Contar con una carta de trazabilidad o esquema en que se evidencie la utilización de MRC trazables al SI).

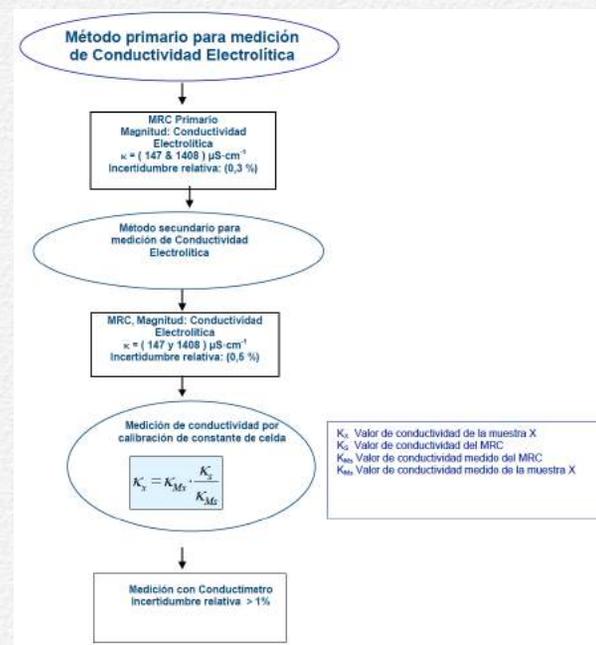


Fig. 1. Ejemplo de carta de trazabilidad en conductividad electrolítica.

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

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material y equipo

- Conductímetro (con informe de calibración).
- Material de Referencia Certificado.
- Muestra problema (NaCl 0.01 mol L⁻¹).
- Agua desionizada (250 mL).

3.2 Método

En el caso de los medidores de conductividad, la calibración se lleva a cabo en un solo punto (o varios), empleando un material de referencia para medir la llamada "constante de celda". La ecuación (3) es la ecuación general empleada para determinar la conductividad en un medidor comercial. Mientras que la ecuación (4) se emplea para determinar la constante de una celda en particular (K_{celda}), a partir de un valor conocido de conductividad κ_s .

$$K_{celda} = \kappa_s \cdot R \quad (5)$$

Sin embargo, la mayoría de los medidores de conductividad no indican un valor de resistencia eléctrica, por lo que se debe redefinir la ecuación (3) en términos únicamente de valores de conductividad.

Considerando la conductividad medida como una función del valor de conductividad convencionalmente verdadero de la disolución (Figura 2); y asumiendo un comportamiento lineal de esta función, entonces la pendiente es la misma en todos sus puntos, Ecuación (6). Por lo que se tiene una función del valor convencionalmente verdadero de la disolución de interés (κ_x) partiendo del valor de una disolución certificada (κ_s) y de valores medidos de la disolución de interés (κ_{Mx}) y de dicha disolución certificada (κ_{Ms}).

$$\frac{\kappa_x}{\kappa_{Mx}} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}} \quad (6)$$

$$\kappa_x = \kappa_{Mx} \cdot \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}} \quad (7)$$

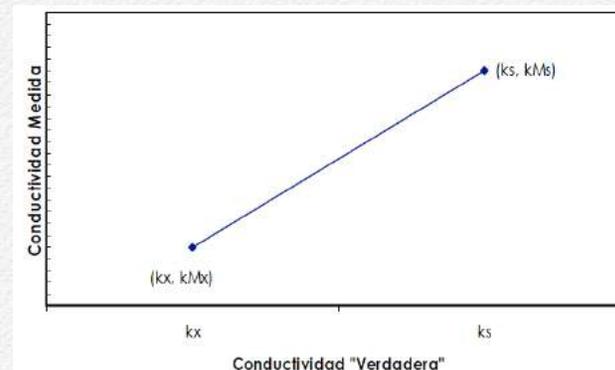


Fig. 2. La conductividad medida como una función del valor de conductividad convencionalmente verdadero.

3.3 Buenas prácticas de laboratorio

- Limpieza del material.
- Confirmación metrológica del material volumétrico, si aplica.
- Seleccionar reactivos adecuados, considerando su pureza y manejo de los mismos.

4. Usar Materiales de Referencia Certificados.
5. Asegurarse que la muestra ocupe la totalidad del volumen de la celda, de tal forma que queden cubiertos los electrodos.
6. Eliminar las burbujas que pudiese haber en la parte interna de la celda donde se encuentran los electrodos, mediante una agitación leve de la celda.
7. Enjuagar la celda entre una medición y otra.
8. Minimizar el error por paralaje (en instrumentos analógicos).
9. Registrar la temperatura de las muestras y MRC.
10. Verificar la integridad física del material empleado.
11. Etiquetar las disoluciones.
12. Utilizar MRC vigentes y desechar el MRC caduco.
13. Verificar que la celda antes de llevar acabo las mediciones este completamente seca o enjuagarla abundantemente con la muestra.
14. Registrar las actividades.

4. RESULTADOS

4.1 Fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre relevantes son mostradas en la figura 3. En donde:

P_1 : Valor de conductividad asignado del MRC.

κ_1 : Valor de conductividad medido del MRC.

κ_x : Valor medido de la disolución de interés.

4.1.1 Incertidumbre del MRC (P_1)

De acuerdo al valor asignado en el certificado del MRC, el cual debe cumplir con los requisitos de la Guía ISO 31, la incertidumbre asociada al valor certificado, así como el intervalo de confianza (o factor de cobertura empleado) estarán disponibles.

$$u_{P_1} = \frac{U}{k} \quad (8)$$

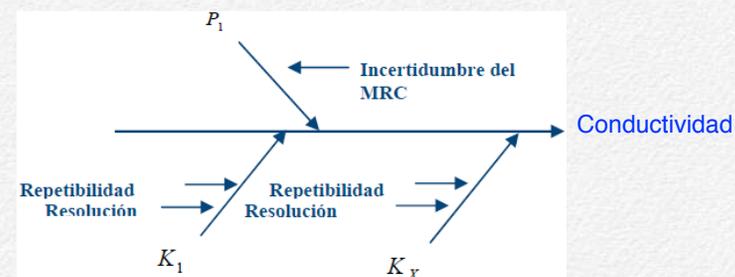


Fig. 3. Diagrama causa efecto.

4.1.2 Incertidumbre de la conductividad del MRC (κ_{Ms}) y la disolución problema (κ_{Mx})

La conductividad medida tiene dos fuentes relevantes de incertidumbre:

1. Repetibilidad. La repetibilidad proviene de mediciones independientes del mismo MRC y de la muestra original.
2. Resolución del instrumento. La resolución del instrumento es una característica especificada por el fabricante. Ésta es típicamente $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Si asumimos una distribución rectangular para este componente la incertidumbre asociada a la resolución es $0,1/\sqrt{3} = 0.06 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.1.3 Evaluación de la incertidumbre combinada

El valor de conductividad de la disolución problema κ_x es mostrada en la Ec. (7). Para una expresión como la anterior, se debe emplear la ley de propagación de incertidumbre:

$$u(\kappa_x) = \sqrt{\left(\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_{Mx}} \cdot u(\kappa_{Mx})\right)^2 + \left(\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_s} \cdot u(\kappa_s)\right)^2 + \left(\frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa_{Ms}} \cdot u(\kappa_{Ms})\right)^2} \quad (9)$$

Los coeficientes de sensibilidad para cada uno de los términos en la ecuación (9) son:

$$\frac{\delta\kappa_x}{\delta\kappa_{Mx}} = \frac{\kappa_S}{\kappa_{MS}}$$
$$\frac{\delta\kappa_x}{\delta\kappa_S} = \frac{\kappa_{Mx}}{\kappa_{MS}}$$
$$\frac{\delta\kappa_x}{\delta\kappa_{MS}} = \kappa_{Mx} \cdot \frac{\kappa_S}{(\kappa_{MS})^2}$$

5. CUESTIONARIO

1. ¿Qué tipo de corriente emplea un conductímetro y por qué?
2. ¿Cómo se clasifican los electrolitos?
3. ¿Cuáles son las aplicaciones de la conductimetría?
4. Expresar y estimar la incertidumbre relativa de la conductividad de la disolución problema (κ_x).
5. ¿Por qué no se toma en cuenta el efecto de la temperatura en la práctica?
6. Calcular el valor de la conductividad de la disolución problema y estimar su incertidumbre, tomando en cuenta el efecto de la temperatura.

7. REFERENCIAS

1. Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Medición de Conductividad Electrolítica. Centro Nacional de Metrología-Entidad Mexicana de Acreditación A.C. Abril 2008.
2. Desarrollo del sistema primario de medición de conductividad electrolítica, resultados preliminares. Reyes A, Torres M, Monroy M. División de materiales orgánicos, Centro Nacional de Metrología.

3. Sawyer D., Heineman W.R., Beebe J.M. Chemistry Experiments for Instrumental Methods. U.S.A.: John Wiley & Sons; 1984.
4. Castellan W. Fisicoquímica. 2nd ed. México: Pearson; 1998.

MEDICIONES UV-VIS

3

PRÁCTICA 3

Incertidumbre en mediciones que emplean la técnica de espectrofotometría de UV-Visible

1. OBJETIVOS

Objetivo General

Asegurar la confiabilidad del resultado en la determinación de la concentración de Cobre (II) en disolución.

Objetivos Particulares

1. Estimar la incertidumbre.
2. Demostrar esquemáticamente la trazabilidad.
3. Llevar a cabo la confirmación metrológica.
4. Calificar equipos.
5. Aplicar las buenas prácticas de laboratorio en espectrofotometría ultravioleta-visible.

2. ANTECEDENTES

El análisis químico permite caracterizar un producto cualquiera desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo. Cualitativo, de forma que define el o los elementos químicos contenidos. Cuantitativo, de forma que determina la proporción de un elemento particular en un producto. Según los productos, los análisis pueden ser:

1. *Elementales*, por ejemplo, el análisis de una aleación (C, Cr, Ni).
2. De *constituyentes*, determinación de las moléculas o formas iónicas presentes, por ejemplo, análisis del agua (CN⁻, CO₃²⁻).

El análisis químico forma parte de los ensayos que permiten garantizar la calidad de un producto. Está implicado en diferentes campos relacionados con la fabricación de productos, el control de calidad de reactivos, su fabricación, control de residuos industriales, investigación. El laboratorio encargado debe tomar numerosas medidas para garantizar la confiabilidad, trazabilidad de sus resultados en un tiempo de respuesta mínimo. Para alcanzar estos objetivos el laboratorio debe contar con los medios adecuados en gestión de calidad.

Un análisis químico puede realizarse a través de las siguientes técnicas: métodos químicos clásicos, la muestra se somete a una reacción única; métodos fisicoquímicos, la muestra se somete a una reacción química y previamente a un método físico de dosificación; y métodos físicos, la dosificación se realiza sin reacción química.

Estos métodos también pueden clasificarse en función de los modos de calibración a utilizar, o de su trazabilidad a los patrones primarios. De esta forma es posible distinguir: métodos absolutos, la magnitud medida depende directamente de la metrología fundamental sea una medida de una masa o de un volumen; métodos relativos, la magnitud de medida se determina a continuación de una calibración previamente efectuada con la ayuda de disoluciones patrones sintéticas, obtenidas a partir de medidas que dependen directamente de la metrología fundamental; y métodos comparativos, estos utilizan instrumentos que deben ser calibrados con la ayuda de materiales de referencia cuya composición química es similar a la de la muestra a analizar.

Los métodos fisicoquímicos generalmente están basados en la medición de magnitudes fisicoquímicas cuya amplitud suministra una señal física proporcional a la concentración del constituyente medido. Estos métodos forman parte de los métodos relativos. Por ejemplo la espectrometría de absorción molecular (UV-Vis), la espectrometría de absorción atómica, la polarimetría, espectrometría de emisión de

plasma inductivo acoplado. Estos instrumentos se calibran con la ayuda de disoluciones de referencia cuya preparación está estrechamente relacionada con la masa pesada. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que es aconsejable verificar la calibración de estos instrumentos con la ayuda de materiales de referencia certificados.

Un laboratorio que realice análisis químico debe responder a los problemas planteados por este tipo particular de metrología. Debe disponer de un perfecto conocimiento de la metrología fundamental, de un riguroso dominio de las técnicas de análisis y de materiales de referencia certificados (MRC).

Todas las medidas, sobre todo en análisis químicos deben recurrir a lo MRC para:

1. Calibrar los instrumentos de medida.
2. Verificar el tiempo de la deriva de un instrumento de medida.
3. Verificar la confiabilidad de un método de medida.
4. Verificar la correcta realización de una medida.
5. Estimar los intervalos de confianza en un método de medida.
6. Estimar los límites de detección de un método de medida.

2.1 Calibración de un espectrofotómetro UV-Vis

Los espectrofotómetros UV-Vis se calibran en sus dos escalas, fotométrica y de longitud de onda. Usando materiales de referencia certificados (MRC) para la escala de longitud de onda (filtros de óxido de Holmio y óxido de didimio), y para la escala fotométrica se usan filtros de densidad óptica neutra y filtros de material de cuarzo, adicionalmente se evalúa ruido fotométrico, luz extraviada, estabilidad fotométrica, linealidad y línea base. El mensurando de la calibración de un espectrofotómetro UV-vis es el error de medición o diferencia de indicación del instrumento para la escala fotométrica y para cada longitud de onda.

2.2 Medición con curva de calibración en un espectrofotómetro

La medición de un analito en un espectrofotómetro UV-vis puede ser a través de una curva de calibración.

La curva de calibración inicial debe incluir el blanco reactivo, y por lo menos, ocho estándares que cubran toda la escala de concentraciones que se usarán en los análisis rutinarios y que permita medir el método analítico.

El instrumento debe ponerse en cero con el medio de reacción. A este punto se le denomina línea base del blanco. Cuando se traza la curva de calibración, no se resta el blanco reactivo de las otras lecturas, sino que se trata como un punto correspondiente a la concentración cero ($C=0$), las curvas de calibración pueden ser lineales o no lineales. En la mayoría de los casos cuando son lineales se aplica la ley de Lambert-Beer-Bouguer.

Para definir la línea que mejor representa la relación entre la absorbancia y la concentración de la disolución, se ajusta la mejor curva que pasa por todos los puntos, usando la metodología de cuadrados mínimos, considerando para ello que:

$$Y = b + mX \quad (1)$$

donde:

Y = es la absorbancia (A).

X = la concentración de la disolución (C).

m = es la pendiente de la curva de calibración (factor de calibración).

b = ordenada al origen de la curva.

La pendiente (m) y la ordenada al origen (b) están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$m = \frac{n \sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{(\sum X^2)(\sum Y) - (\sum XY)(\sum X)}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad (3)$$

donde n es el número de observaciones (lotes de valores de C y de A).

El mensurando que se mide en el instrumento (C_0), generalmente se obtiene de la interpolación de un valor de absorbancia en esa curva de calibración,

$$A_0 = B_0 + B_1 C_0 \quad (4)$$

donde:

A_0 = absorbancia del problema.

B_0 = intersección de la curva de calibración ajustada.

B_1 = pendiente de la curva de calibración ajustada.

Por lo que,

$$C_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \quad (5)$$

Por otra parte, la medición de la concentración de cualquier elemento químico por espectrofotometría de UV-vis, está dada por la siguiente ecuación:

$$C = C_0 \cdot f_d \cdot f_c \quad (6)$$

donde:

C = mensurando (concentración del analito).

C_0 = mensurando que se mide en el instrumento.

f_d = factor de dilución.

f_c = factor de corrección.

En algunas ocasiones tanto los factores de corrección como el de dilución pueden no estar presentes. En otras ocasiones el material a ser analizado requiere

tratamientos previos como digestión, separación, extracción entre otros. Todas estas operaciones tienen una consecuencia en el resultado del mensurando o en la incertidumbre o en ambas (Fig. 1).

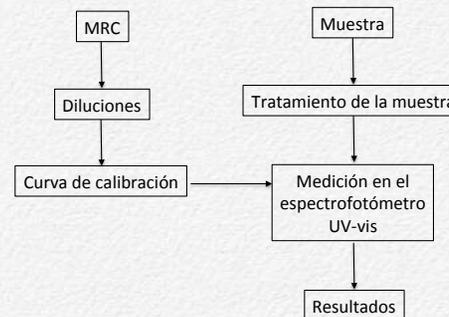


Fig. 1. Diagrama de bloques para una medición realizada con un espectrofotómetro UV-vis.

2.3 Estimación de la Incertidumbre

De acuerdo a la Ec. 6, la concentración del analito de interés dado en mg/L, tiene principalmente tres fuentes de incertidumbre (Ec. 7): la de C_0 obtenida como respuesta del instrumento, $u(C_0)$; la del factor de dilución, $u(f_d)$; y la del factor de corrección, $u(f_c)$.

$$u_C = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial C}{\partial C_0}\right) \cdot u_{C_0}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial C}{\partial f_d}\right) \cdot u_{f_d}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial C}{\partial f_c}\right) \cdot u_{f_c}\right]^2} \quad (7)$$

2.3.1 Incertidumbre como respuesta del instrumento de medición, $u(C_0)$

Son consideradas tres las fuentes de incertidumbre debido al instrumento de medición: la de la interpolación (*curva de calibración*), $u(i)$; la del MRC usado para la curva de calibración, $u(MRC)$; y la incertidumbre del blanco, $u(B)$.

$$u_{C_0} = \sqrt{u_i^2 + u_{MRC}^2 + u_B^2} \quad (8)$$

• Incertidumbre de la curva de calibración, $u(i)$

El diseño de la curva de calibración tiene un fuerte impacto en el resultado de la incertidumbre de medición. El procedimiento de ajuste lineal por cuadrados mínimos empleado asume que la incertidumbre de las abscisas es menor en comparación con las incertidumbres de las ordenadas. Por lo que $u(C_0)$ refleja la incertidumbre debido a la variación aleatoria en la absorbancia y no en la incertidumbre de las concentraciones de los estándares, ni en las inevitables correlaciones inducidas por las diluciones a partir del MRC. Se asume que la incertidumbre del estándar de calibración (MRC) es lo suficientemente pequeña como para ser despreciable.

Debido a que el mensurando que se mide en el instrumento (C_0) es el resultado de una interpolación, la incertidumbre está dada por el mejor estimado de la dispersión de esa interpolación y el mejor estimado es el intervalo de confianza de la interpolación, el cual es estimado de la siguiente forma:

$$u_i = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{XX}}} \quad (9)$$

donde:

$u(i)$ = incertidumbre de C_0 , obtenida de la curva de calibración.

S = desviación estándar residual.

B_1 = pendiente de la curva calibrada.

P = número de repeticiones para obtener C_0 .

n = número de medidas en la curva de calibración.

C_0 = mensurando obtenido del instrumento a través de la curva de calibración.

\bar{C} = valor medio de los diferentes valores de la curva de calibración.

S_{XX} = suma de las diferencias entre el valor medio de la curva de calibración y cada uno de los valores de los puntos de la curva.

Partiendo de la curva ajustada como:

$$A_j = B_0 + B_1 C + e_j \quad (10)$$

donde:

A_j = medidas de absorbancia de cada una de las concentraciones de la curva de calibración.

B_0 = ordenada al origen.

B_1 = pendiente de la curva de calibración.

C_i = cada una de las concentraciones correspondientes a las absorbancias de la curva de calibración.

e_j = error residual.

Los valores de S y S_{XX} corresponden a:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n - 2}} \quad (11)$$

$$S_{XX} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (12)$$

• Incertidumbre del MRC, $u(\text{MRC})$

Para asegurar la trazabilidad de la curva patrón, las soluciones se preparan con un material de referencia certificado. El valor del certificado del material de referencia tiene una incertidumbre asociada. La incertidumbre informada en el certificado esta expandida normalmente a un nivel de cobertura de k (U), si este material de referencia certificado fuera diluido es necesario incluir la dilución y se tendría entonces una incertidumbre combinada, considerando las incertidumbres aportadas por las diluciones.

$$u_{\text{MRC}} = \frac{U}{k} \quad (13)$$

• Incertidumbre del blanco, $u(B)$

Solo si el método aplica la corrección del blanco en la ecuación del 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, la incertidumbre corresponderá a una incertidumbre de tipo A.

$$u_B = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

donde:

u_B = incertidumbre del blanco.

$u(x)$ = desviación estándar del blanco.

n = número de repeticiones del blanco.

2.3.2 Incertidumbre del factor de dilución, $u(f_d)$

El factor de dilución normalmente se emplea cuando se miden elementos químicos en muestras con una concentración 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:

$$f_d = \frac{V_1}{V_2} \quad (15)$$

Donde,

f_d = 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 del factor de dilución, se realiza combinando las incertidumbres de ambas mediciones:

volumen de la alícuota de muestra y volumen de aforo, de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$u_{f_d} = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f_d}{\partial V_1}\right) \cdot u_{V_1}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f_d}{\partial V_2}\right) \cdot u_{V_2}\right]^2} \quad (16)$$

• Incertidumbre del volumen

La incertidumbre del volumen tanto de V_2 como de V_1 , tendrán las mismas fuentes de incertidumbre, solo que contribuyen dos veces porque se está expuesto a tener dispersión en las dos medidas. La incertidumbre del volumen dependerá del instrumento que se use para medir dichos volúmenes: la incertidumbre del informe de calibración, $u(IC)$; la del defecto por temperatura, $u(T)$; la incertidumbre de la resolución, $u(resolución)$; y la de la repetibilidad del analista, $u(R)$.

El informe de calibración con frecuencia entrega una incertidumbre con un nivel de confianza de $k = 2$, además el tipo de distribución que se considera en una medida de volumen es triangular, por estas dos características:

$$u_V = \sqrt{u_{IC}^2 + u_R^2 + u_{resolución}^2 + u_T^2} \quad (17)$$

donde:

$u_{IC} = \frac{U}{k}$, incertidumbre por la calibración. U es la incertidumbre expandida del informe de calibración y k el factor de cobertura.

$u_R = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$, incertidumbre por repetibilidad. Es obtenida por repeticiones del analista en la medición de volumen con el instrumento que se usa para la medición. Se estima la desviación estándar de las repeticiones y la incertidumbre corresponde a una incertidumbre tipo A.

$u_{resolución} = \frac{dm}{2\sqrt{6}}$, incertidumbre por resolución. dm = división mínima.

$$u_T = \frac{[(T - T_{20}) \cdot \alpha \cdot V]}{k}$$

, incertidumbre de la temperatura. El instrumento volumétrico es calibrado a una temperatura de 20 °C (T_{20}). Registrar la temperatura ambiental del laboratorio (T) donde se hace la medida, y la incertidumbre dependerá de esa diferencia de temperaturas. α es el coeficiente de expansión del volumen de agua por °C (0.00021 mL/°C). V es el volumen de la pipeta.

2.3.3 Incertidumbre por el factor de corrección, $u(f_c)$

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 mensurando por el tratamiento de muestra o interferencias al mensurando, 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,

$$f_c = \frac{C_{MRC}}{\bar{C}_{exp}} \quad (18)$$

donde:

f_c = factor de corrección.

C_{MRC} = concentración del MRC.

\bar{C}_{exp} = promedio de valores obtenidos de forma experimental con el MRC.

La incertidumbre esta dada como una incertidumbre combinada cuyas fuentes son del valor del MRC y del promedio de los valores obtenidos experimentalmente.

$$u_{f_c} = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f_c}{\partial C_{MRC}} \right) \cdot u_{C_{MRC}} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f_c}{\partial \bar{C}_{exp}} \right) \cdot u_{\bar{C}_{exp}} \right]^2} \quad (19)$$

donde

$$\frac{\partial f_c}{\partial C_{MRC}} = \frac{1}{\bar{C}_{exp}}$$

$$\frac{\partial f_c}{\partial \bar{C}_{exp}} = -\frac{C_{MRC}}{\bar{C}_{exp}^2}$$

$u_{C_{MRC}}$, incertidumbre del material de referencia certificado.

$$u_{\bar{C}_{exp}} = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

2.4 Confirmación Metrológica

La confirmación metrológica es un proceso que debe ser llevado a cabo en diferentes situaciones. Cuando el instrumento se va seleccionar de los catálogos del proveedor, cuando se compra, cuando se lleva a calibrar, después de una verificación intermedia y cuando se hacen calificaciones. El proceso de confirmación metrológica se inicia con la identificación de los requisitos metrológicos para el uso específico del instrumento. Estos requisitos son denominados requisitos metrológicos del cliente (RMC). Después se lleva a cabo cualquiera de los procesos descritos de los cuales se tienen características metrológicas del equipo de medición (CMEM). Estas características deben coincidir con los requisitos metrológicos, si es así se puede decir que el equipo esta confirmado metrológicamente hablando.

2.5 Trazabilidad de las Mediciones

Los aspectos relacionados con la trazabilidad de las medidas tienen que ser acordes con lo dispuesto en la política vigente de la *ema* (entidad mexicana de acreditación). La trazabilidad de los materiales de referencia y equipos de medición debe ser respecto a laboratorios acreditados por la *ema*, institutos nacionales de metrología, signatarios del acuerdo de reconocimiento mutuo del CIPM o laboratorios extranjeros acreditados por entidades firmantes de los ARM de ILAC.

2.6 Validación del Método de Medición

En el documento criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 de la *ema*, se establece que para los procedimientos de calibración ya sean normalizados o desarrollados por el laboratorio, éste debe aplicar uno o varios de los incisos siguientes, tomando en cuenta que el fin es demostrar que el método se encuentra validado y que se identificaron y validaron los aspectos que puedan influir sobre la trazabilidad y la incertidumbre de las mediciones:

- Comparación de resultados alcanzados con otros métodos.
- Comparaciones entre laboratorios. Cuando se comparan los resultados obtenidos por uno o más laboratorios externos (preferentemente acreditados) utilizando un método, y se analizan por medio de normas o documentos técnicamente válidos.
- Evaluación sistemática de los factores que tienen influencia en los resultados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Un espectrofotómetro UV-Vis permite determinar la longitud de onda apropiada basada en la absorbancia espectral de la disolución. Una alta concentración de la muestra en disolución absorbe más radiación (y transmite menos), que una disolución con una baja concentración. Una disolución de $\text{Cu}[\text{NH}_3]_6^{2+}$ presenta una coloración azul, misma que es capaz de experimentar un estado excitado cuando es sometida a radiación electromagnética en la región del visible.

Se deben preparar cinco disoluciones de $\text{Cu}[\text{NH}_3]_6^{2+}$, de concentración molar conocida (disoluciones estándar). Cada disolución es transferida a una celda de paredes planas y colocada en el espectrofotómetro de UV-Vis. La cantidad de luz que penetra en la disolución es usada para calcular la absorbancia de cada disolución. La gráfica de absorbancia en función de la concentración para las soluciones estándar, puede generar una relación lineal. La relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la disolución, es conocida como la ley de Lambert y Beer.

La concentración de una disolución problema de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, se puede determinar midiendo la absorbancia de la misma. Una vez localizada la absorbancia en la gráfica, se encuentra en el correspondiente eje la concentración de la disolución (Fig. 1). La concentración de la disolución de concentración desconocida, puede determinarse usando la pendiente de la recta generada a partir de la ley de Lambert-Beer-Bouguer

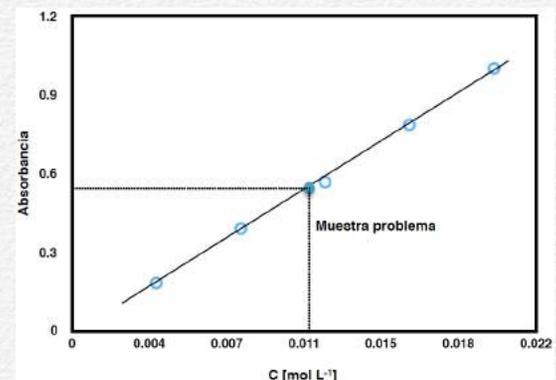


Figura 1. Curva de calibración espectrofotométrica.

3.1 Material y Equipo

1. Laptop (Mac OS, Windows).
2. Espectrofotómetro UV-Vis (Vernier SpectroVis Plus Spectrophotometer).
3. Programa Logger Pro (versión 3.10.2).
4. 6 celdas (cubetas) de plástico con tapa.
5. 6 matraces volumétricos de 10 mL (con informe de calibración).
6. 1 matraz volumétrico de 25 mL (con informe de calibración).
7. 1 pipeta volumétrica de 1.0 mL (con informe de calibración).
8. 1 pipeta volumétrica de 2.0 mL (con informe de calibración).
9. 1 pipeta volumétrica de 3.0 mL (con informe de calibración).
10. 1 pipeta volumétrica de 4.0 mL (con informe de calibración).

- 11.1 pipeta volumétrica de 5.0 mL (con informe de calibración).
12. Tela, preferentemente libre de grasa y que no deje pelusa.
13. Sulfato de cobre (II).
14. NH_4OH .
15. Disolución de concentración desconocida de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
16. Agua destilada.

3.2 Equipos auxiliares

El termómetro para medir la temperatura de las condiciones ambientales debe contar con calibración vigente por un laboratorio acreditado, y resolución de 1 °C o mejor.

El higrómetro debe contar con calibración vigente por un laboratorio acreditado, con una resolución del 1 % o mejor.

3.3 Desarrollo Experimental

1. Preparar 25 mL de disolución de sulfato de cobre (II) 0.04 mol L⁻¹.
2. Preparar 5 mL de una disolución 1:1 de NH_4OH .
3. Para la preparación de las disoluciones de la curva de calibración, colocar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH_4OH a 5 matraces volumétricos de 10 mL; posteriormente colocar 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mL de la disolución de sulfato de cobre (II) preparada en cada uno de los matraces volumétricos, respectivamente; y por último aforar con H_2O destilada cada matraz volumétrico.
4. Para la preparación del blanco, tomar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH_4OH y colocarla en un matraz volumétrico de 10 mL y aforar con H_2O destilada.
5. La muestra problema...
6. Una vez encendido y conectado el espectrofotómetro a la PC vía USB, realizar la calibración correspondiente con el blanco o medio de reacción.

7. Trazar los espectros de absorción de ultravioleta y visible para las disoluciones de la curva de calibración y la muestra problema, cuidando la posición vertical de la celda con respecto al haz incidente. Cada medición se realiza por triplicado.

4. RESULTADOS

Registrar en la Tabla 1 los valores de absorbancia para cada disolución de la curva de calibración y muestra problema, en la longitud de onda máxima de absorción.

Tabla 1. Resultados del ensayo.

Ensayo	C [Cu (II)] mol L ⁻¹	Absorbancia
1	0.004	
2	0.008	
3	0.012	
4	0.016	
5	0.020	
6	Desconocida/ Problema	

5. CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es la concentración molar de la disolución desconocida de Sulfato de Cobre (II) y su incertidumbre?
2. ¿Cuál es el esquema de la trazabilidad de la determinación y de cada uno de los instrumentos usados?
3. ¿Cuáles de sus resultados de la prueba saldrán alterados si usted ha dejado huellas en los lados laterales de la cubeta que están en línea con la trayectoria de la luz del espectrofotómetro?
4. Llevar a cabo las pruebas de calificación del equipo.

-
5. Llevar a cabo el proceso de confirmación metrológica para la balanza, espectrofotómetro y material volumétrico.

6. REFERENCIAS

1. Determining the concentration of a solution: Beer'Law. Computer 17, pp (17-1)-(17-4). Vernier.com.
2. Vernier Spectro Vis-plus Spectrophotometer. Manual de operación. Vernier.com. 6 pp. 2015.
3. Guía Técnica e incertidumbre en los servicios de calibración de espectrofotómetros UV_VIS. CENAM, Abril 2014. Pp 1-21.
4. Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de espectrofotometría de ultravioleta visible. CENAM. Abril 2008. Pp1-68.
5. Guía sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de espectrofotometría ultravioleta-visible. EMA-CENAM abril 2008.
6. Metrología: Práctica de la medida en la industria. AENOR. España 1999, PP395-402.
7. Fred H. Lohman J. Chem. Education 32 (3) 155.
8. EURACHEM / CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition.

MEDICIONES ELÉCTRICAS

4

PRÁCTICA 4

Calibración de un resistor eléctrico

1. OBJETIVOS

Calibrar un resistor de trabajo haciendo pasar una corriente continua mediante un sistema de medida con un potenciómetro.

2. ANTECEDENTES

La resistencia eléctrica describe la tendencia de un material que limita el flujo de la corriente a través de él. Un resistor se caracteriza por ofrecer un determinado valor de resistencia al paso de la corriente eléctrica. La unidad de medida de la resistencia eléctrica es el ohm y su símbolo es Ω , pero puede expresarse en otras unidades del SI como V/A aplicando la ley de Ohm, que fue establecida por George Ohm en 1836. Los resistores se pueden clasificar como variables y fijos. Los resistores variables se clasifican como de 2, 3, 4 y 5 terminales; mientras que los resistores fijos pueden estar constituidos por diferentes materiales (ver la Tabla 1). Los resistores de alambre enrollado son los más exactos y más estables, además de presentar un bajo coeficiente de temperatura. Los resistores patrón que se utilizan con mayor frecuencia en metrología científica son los resistores fijos de alambre enrollado (ver la Tabla 2) [1].

El patrón nacional de resistencia eléctrica en corriente continua tiene un valor definido por el valor promedio de una conjunto de resistores patrón de 1Ω , tipo Thomas (ver la Fig. 1), mantenidos en un baño de aceite a una temperatura

controlada de $25.00 \text{ }^\circ\text{C}$ y una incertidumbre expandida de $\pm 0.24 \mu\Omega/\Omega$ ($k = 2$, con un nivel de confianza de aproximadamente 95 %). Los patrones nacionales de resistencia y tensión en c.c. son la base para determinar otras magnitudes eléctricas como la intensidad de corriente continua, potencia, energía.

El patrón nacional, hasta el momento, es trazable a la unidad de resistencia eléctrica en c.c. mantenida en el National Institute of Standards and Technology (NIST), del Departamento de Comercio de los Estados Unidos de Norte América, mediante el efecto Hall Cuántico (EHC), que permite reproducir el Ohm con base a las constantes físicas fundamentales h (constante de Planck) y e (carga del electrón). [2].

Tabla 1. Características más importantes de los diferentes tipos de resistores fijos.

Tipo	Alcance	Tolerancia (%)	Coefficiente de temperatura (% / $^\circ\text{C}$)	Potencia máxima (W)
Composición de carbón	1 Ω - 1 M Ω	5 - 20	0.1	2
Alambre enrollado	0.0001 Ω - 100 M Ω	0.0001	0.000 02	200
Película metálica	0.1 Ω - 10 G Ω	0.005	0.0001	1
Película de carbón	10 Ω - 100 M Ω	0.5	-0.015 - 0.05	2
Acero	0.1 Ω - 1 M Ω	20	-	250000

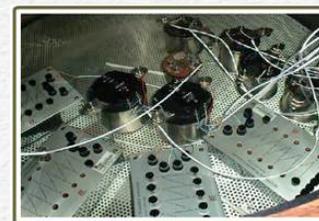


Figura 1. Patrón Nacional de Resistencia Eléctrica en corriente continua (c.c.).

Tabla 2. Resistores patrón más utilizados en metrología.

Tipo	Característica
Thomas	•Cable de manganina enrollado en un núcleo de metal
	•Alta estabilidad
	•Coeficiente de temperatura alto
	•Utilizado en laboratorio como referencia de 1 Ω como patrones primarios
Reichsantlat	•Se encuentran valores que van de 0.001 Ω a 0.1 Ω
	•Sometidos a altas corrientes
	•Cable de resistencia enrollado en un tubo de metal encerado dentro de un contenedor y sometido a un baño de aceite
Rosa	•Son fabricados de varios valores iguales o mayores a 1 Ω
	•Enrollado en un tubo de metal aislado
	•El resistor es usado en un baño de aceite, el cual estabiliza la temperatura del recipiente y ayuda a la transferencia de calor
Esi sr 104	•Resistor transportable
	•Utilizado como patrón de 10 k Ω ó 100 Ω
	•Estabilidad de 1 ppm / año
	•No requiere ser sometido a un baño de aceite
Fluke 742	•Excelente estabilidad
	•Degradación típica menor a 2 ppm
	•Valores de 1 Ω hasta 10 M Ω

Por otra parte, los patrones de resistencia se deben caracterizar por presentar constancia del valor de su resistencia; bajo coeficiente de temperatura; bajo valor de fuerza termoeléctrica con cobre; carencia de inductancia; alta resistencia mecánica y térmica. Sin embargo, uno de los principales problemas que se presentan cuando se miden resistores de bajo valor son: resistencia de los cables de conexión, ya que esta resistencia se encuentra en serie con la del elemento que se desea medir; resistencia de contacto entre terminales, que depende de la superficie de contacto y de la contaminación superficial de las partes de contacto; disipación de resistencia

del resistor. Aparece cuando se hace circular una corriente a través de un resistor y este experimenta un calentamiento que provoca que su resistencia cambie de acuerdo al coeficiente de temperatura del resistor; fuerzas electromotrices, pequeñas caídas de tensión que se presentan en las uniones de metales diferentes que se encuentran a diferente temperatura.

Para reducir estos problemas de resistencia, se debe determinar previamente a la medición del valor del resistor, el valor de la resistencia de los cables para así tenerla en cuenta al momento de efectuar las mediciones del elemento; también pueden utilizarse cables cortos y de grueso calibre, o bien medir a cuatro terminales; en la disipación de potencial del resistor, se debe permitir a los elementos del sistema de medición estabilizarse térmicamente, así como también contar con un control de temperatura bastante exigente.

Las técnicas más empleadas para la medición de resistencia son:

1. Ohmetro.
2. Puente de Wheatstone.
3. Método voltímetro-amperímetro (aplicación directa de la ley de Ohm).
4. Método potenciométrico.
5. Puente de medición de resistencia por comparación de corrientes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material y Equipo

1. Multimetro con informe de calibración.
2. Resistor patrón (1-10 Ω), con informe de calibración.
3. Termómetro Líquido en Vidrio (TLV), con informe de calibración.
4. Fuente de poder.
5. Cautín tipo lápiz.
6. Soldadura (Sn/Pb).

7. Pasta para soldar.
8. Pinzas de corte y de punta.
9. Resistor de trabajo (1-10 Ω).
10. Placa fenólica tipo “printed protoboard”.
- 11.1 m de alambre estañado para conexiones calibre 22 (negro y rojo).
12. “Plug” tipo banana (4 negros y 4 rojos).
13. “Switch” de palanca 1 polo, 2 tiros, 3 posiciones.

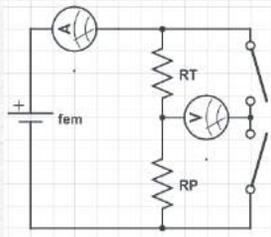


Figura 2. Circuito eléctrico para la calibración de una resistencia de trabajo.

3.2 Protocolo (desarrollo experimental)

El método potenciométrico es una técnica de medición, utilizada para la calibración de resistencias patrón en corriente continua. El principio se basa en alimentar con una corriente constante a dos resistencias patrón conectadas en serie durante el período de la medición. Para ello un resistor que es sujeto a calibración, R_T , es conectado en serie con un resistor patrón R_P , y una corriente, I , es inducida por la fuente de voltaje, V . Las medidas a realizar serán las caídas de potencial (voltaje) que indique el voltímetro digital en las terminales de tensión de ambas resistencias (V_{RT} y V_{RP} , Fig. 2) [3, 4].

Debido a que la corriente que pasa por ambas resistencias es la misma, la relación entre los voltajes medidos será la relación entre los valores resistivos, de acuerdo a la ley de Ohm:

$$I_{R_p} = I_{R_r} = I = \frac{V_{R_p}}{R_{R_p}} = \frac{V_{R_r}}{R_{R_r}} \quad (1)$$

Por lo tanto:

$$R_{R_r} = \left(\frac{V_{R_r}}{V_{R_p}} \right) \cdot R_{R_p} \quad (2)$$

En donde:

I_{R_p} : Corriente en el resistor patrón (A).

I_{R_r} : Corriente en el resistor de trabajo (A).

V_{R_p} : Potencial (voltaje) en el resistor patrón (V).

V_{R_r} : Potencial (voltaje) en el resistor de trabajo (V).

R_{R_p} : Resistencia del resistor patrón (Ω).

R_{R_r} : Resistencia del resistor de trabajo (Ω).

Ya que la resistividad de una material varía con la temperatura, también la resistencia de un conductor específico varía con ella. En el caso de intervalos de temperatura no demasiado grandes, esta variación es aproximadamente una relación lineal, por lo tanto la Ec. 2 puede ser expresada como:

$$R_{R_r} = \left(\frac{V_{R_r}}{V_{R_p}} \right) \cdot R_{R_p} \cdot [1 + \alpha(T - T_o)] \quad (3)$$

En donde:

α = Coeficiente térmico de resistividad ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).

T = Temperatura de trabajo ($^{\circ}\text{C}$).

T_o = Temperatura de referencia (25°C).

Para estimar la incertidumbre de la resistencia del resistor de trabajo, se deben tomar en cuenta las contribuciones debidas a:

1. Repetición de las mediciones de voltaje del resistor patrón ($u(V_{R_p})$).
2. Repetición de las mediciones de voltaje del resistor de trabajo ($u(V_{R_r})$).
3. Incertidumbre asignada a la resistencia del resistor patrón ($u(R_{R_p})$).
4. Incertidumbre asignada a la resistencia del resistor de trabajo ($u(R_{R_r})$).
5. Incertidumbre asociada a la temperatura medida ($u(T)$).
6. Incertidumbre asociada al coeficiente térmico de resistividad ($u(\alpha)$).

Cada una de estas contribuciones están incluidas en la ecuación de la Ley de Propagación de la Incertidumbre (Ec. 4), obtenida a partir de la Ec. 3.

$$u(R_{R_r}) = \sqrt{\left(\frac{\partial R_{R_r}}{\partial V_{R_r}}\right)^2 \cdot u_{V_{R_r}}^2 + \left(\frac{\partial R_{R_r}}{\partial V_{R_p}}\right)^2 \cdot u_{V_{R_p}}^2 + \left(\frac{\partial R_{R_r}}{\partial R_{R_p}}\right)^2 \cdot u_{R_{R_p}}^2 + \left(\frac{\partial R_{R_r}}{\partial T}\right)^2 \cdot u_T^2 + \left(\frac{\partial R_{R_r}}{\partial \alpha}\right)^2 \cdot u_\alpha^2} \quad (4)$$

4. RESULTADOS

4.1 Cálculo de Incertidumbres

Incetidumbre de los voltajes de los resistores de trabajo y patrón

Ambas incertidumbres pueden ser estimadas a partir de la siguiente ecuación:

$$u_{V_{R_i}} = \sqrt{u_A^2 + u_{Res}^2 + u_{Cal}^2} \quad (5)$$

En donde

u_A = es la incertidumbre tipo A debida a la dispersión de los n valores de potencial (voltaje) del resistor de trabajo y patrón, es decir, la desviación típica de las media.

u_{Res} = es la incertidumbre típica asociada al voltímetro digital en las medidas de las magnitudes V_{R_T} y V_{R_P} . Para ello se considera que el voltímetro presenta una distribución de probabilidad rectangular.

u_{Cal} = es la incertidumbre de la calibración del voltímetro para un nivel de confianza k, con una distribución de probabilidad normal.

Incetidumbre del resistor patrón

Es la incertidumbre típica asociada al valor de la resistencia patrón, cuya estimación se obtiene a partir de su certificado de calibración (U_{RP}) para un nivel de confianza k, con una distribución de probabilidad normal.

$$u_{R_{RPATRÓN}} = \frac{U_{RP}}{k} \quad (6)$$

Incetidumbre de la temperatura

Es la incertidumbre típica de la temperatura de trabajo, cuya estimación se obtiene a partir de la combinación cuadrática de su certificado de calibración (U_T), resolución y desviación típica de las medias.

$$u_T = \sqrt{\left(\frac{U_T}{k}\right)^2 + u_{Res}^2 + u_A^2} \quad (7)$$

Incetidumbre del coeficiente lineal de temperatura

Es la incertidumbre típica del coeficiente lineal de temperatura del resistor patrón, cuya estimación se obtiene del fabricante del patrón o de los estudios realizados por el laboratorio, que se considera como una distribución de probabilidad rectangular. Si se desconoce la incertidumbre la incertidumbre asociada, se estima la última cifra significativa (resolución, r):

$$u_{\alpha} = \frac{r}{\sqrt{12}} \quad (8)$$

4.2 Interpretación de resultados

La calibración de una resistencia es simplemente una determinación del valor de la resistencia de trabajo con su incertidumbre asociada a una temperatura fija. Lo más importante de la calibración es la precisión de su valor y no su exactitud en el valor nominal.

Los periodos de recalibración se aconsejan anuales, ya que todas las resistencias de trabajo derivan su valor a lo largo del tiempo como consecuencia del envejecimiento y otras razones, aunque una vez que la deriva puede considerarse lineal y predecible, se aconseja cada dos años.

5. CUESTIONARIO

1. ¿Cómo se clasifican los resistores?
2. ¿Cuáles son las aplicaciones de los resistores en la industria?
3. ¿Qué tipo de resistores se emplean en metrología?
4. ¿Cuál es la trazabilidad del patrón nacional de resistencia?
5. ¿Qué problemas se presentan cuando se miden resistores de bajo valor, cómo se solucionan dichos problemas?
6. ¿Qué problemas se presentan cuando se miden resistores de alto valor, cómo se solucionan dichos problemas?
7. ¿Qué método es empleado para la calibración del resistor de trabajo y en qué consiste?

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Norma R. Velasco Blanco, Resistencia Eléctrica en c.c., La Guía MetAs, Año 02, #09, 2002.

2. CNM-PNE-3 Patrón Nacional de Resistencia Eléctrica en Corriente Continua, Centro Nacional de Metrología.
3. Norma R. Velasco Blanco, Método Potenciométrico para la calibración de resistencia eléctrica, La Guía MetAs, Año 03, #09, 2003.
4. Procedimiento EL-015 para la calibración de resistencias patrón en c.c. mediante un sistema de medida potenciométrico, Centro Español de Metrología, Ministerio de Industria, Energía y Turismo, Gobierno de España.
5. S. K. Kimothi, The Uncertainty of Measurements, Physical and Chemical Metrology Impact and Analysis, ASQ Quality Press; Milwaukee, Wisconsin, 2002.