

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA

COMPENDIO DE PRÁCTICAS
LABORATORIO DE METROLOGÍA
CLAVE 1503

Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de Física y Química Teórica:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco	Dr. Filiberto Rivera Torres
Dra. María Teresa Flores Martínez	M. en C. Javier Su Gallegos
Dra. María de los Ángeles Olvera Treviño	M. en C. Mayté Valverde
M. en A. I. Tonantzin Ramírez Pérez	

ÍNDICE

	Pág.
Presentación	3
1.- Trazabilidad en medidas Físicas.	5
2.- Trazabilidad en medidas Químicas.	12
3.- Evaluación del desempeño (Ensayos de aptitud).	17
4.- Calibración de Instrumentos para pesar de funcionamiento no automático (IPFNA).	30
5.-Calibración de un Termómetro de líquido en vidrio.	41
6.- Estimación de la incertidumbre de material volumétrico.	51
7.- Incertidumbre en las mediciones analíticas de conductividad electrolítica.	63
8.- Asignar valor a un resistor eléctrico.	67
9.- Determinación de la viscosidad.	74
10.- Medida de densidad usando un picnómetro.	84
11.- Incertidumbre en las determinaciones de pH.	89
12.- Incertidumbre en mediciones que emplean la técnica de espectrofotometría de UV- Visible.	94

PRESENTACIÓN

Este compendio es la versión 4 de las prácticas para la asignatura Metrología, clave académica 1503, que se imparte en la Facultad de Química de la UNAM. Es una asignatura ubicada en el quinto semestre de la Licenciatura de Química, es de carácter obligatorio y con un valor curricular de 4 créditos. En esta versión, las prácticas se adecuan a un formato general, implementado por la Facultad de Química para todas las prácticas del laboratorio. El contenido académico corresponde a la versión 3 del manual de prácticas, esta versión solo se adecua a que contenga los siguientes puntos:

- 1.-Título.
- 2.-Objetivos académicos de acuerdo con la taxonomía de Marzano y Bloom.
- 3.- Problema; se plantea el problema a resolver por el alumno tras la realización del desarrollo experimental.
- 4.-Una lista de reactivos que se emplearán, así como equipos y el material que se requiere por equipo de trabajo.
- 5.-El desarrollo experimental en donde se solicita que se detallen las técnicas y procedimientos a emplear en la práctica.
- 6.- Un cuestionario donde se establezcan preguntas que permitan: Orientar al alumno a la resolución del problema planteado en la práctica correspondiente, analizar resultados obtenidos experimentalmente (de ser necesario incluir tablas), Fortalecer el área cognitiva y establecer conclusiones.
- 7.- Referencias bibliográficas Incluir un máximo de 10 referencias que apoyen a la práctica.
- 8.- Un apéndice de conocimientos previos en donde se incluya una lista de conceptos que permita al estudiante entender la práctica a realizar y la resolución del problema planteado.
- 9.- Un segundo apéndice donde se menciona brevemente la preparación de los reactivos a emplear, incluidos en la sección de desarrollo experimental de cada práctica.
- 10.-Un tercer apéndice donde se indique la disposición de residuos. Indicar en la sección del desarrollo experimental los residuos que se generan en la práctica correspondiente, así como la forma en la que se dispondrán; se deberá indicar la composición de cada residuo.
Y por último dos anexos.
 - a) Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.
 - b) Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Física y Química Teórica.

El contenido académico de las prácticas corresponden a la versión 3, a las elaboradas en el proyecto PAPIME bajo la responsabilidad del Dr. Edgar Jesús Borja Arco y a la versión 1 del manual. La versión 1 fue elaborada en el 2014 donde participaron el Dr. Filiberto Rivera, la maestra Silvia Reyes.

Este manual tiene como objetivo:

- Ser un apoyo tanto para alumnos como para profesores en el cumplimiento de los objetivos del curso.
- Facilitar al alumno el poder comprender y manejar adecuadamente las técnicas de medición utilizadas en un laboratorio.
- Poder construir un panorama general de la importancia de la asignatura en el futuro laboral del estudiante, ya sea éste desarrollado en el área industrial o en el de investigación.

Para cumplir con estos objetivos es importante que el alumno descubra la importancia de la metrología, tanto en su vida diaria como científica, sin importar donde se desarrolle como profesional. Al terminar la asignatura el alumno debe ser capaz de llevar a cabo mediciones de forma confiable, y saber identificar la calidad de estas. En el trabajo profesional lo resultado de medir le permitirá cumplir con los objetivos de investigación así como, tomar decisiones asertadas. Por ejemplo; si el conocimiento sobre metrología le indican rechazar un lote fuera de especificaciones, esta acción, permitirá ahorrar millones de pesos.

Sobre todo, el alumnado debe comprender que este no es un curso exclusivamente sobre determinación de incertidumbres ni verificación de material de medición. Sino el desarrollo de un conjunto de diferentes habilidades y conocimientos, que le permitirán demostrar la confiabilidad de las mediciones y realizar buenas prácticas de laboratorio, tanto en su vida como estudiantes como de profesionistas.

PRÁCTICA 1

TRAZABILIDAD EN MEDIDAS FÍSICAS

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

1. Emplear correctamente el vocabulario internacional de metrología (VIM).
2. Identificar las fuentes de incertidumbre que afectan al proceso de medición.
3. Estimar la incertidumbre del mensurando a partir de un modelo matemático conocido.
4. Utilizar apropiadamente los instrumentos y el material de laboratorio con las consideraciones metrológicas pertinentes.
5. Concluir si el *item* bajo proceso de medición cumple con los requisitos solicitados.

PROBLEMA

Un cliente desea saber si un lote de sus vasos dosificadores mide el volumen indicado en la marca de 10 mL con una incertidumbre expandida menor a 0.5 cm^3 (considerando una distribución normal), mediante la medida del volumen a través de medidas geométricas y a través de medidas gravimétricas determinar si los dosificadores cumplen o no con el requisito metrológico del cliente.

REACTIVOS

Agua	
------	--

EQUIPO

Balanza analítica	Termohigrómetro calibrado
Barómetro calibrado	

Material por equipo

Dosificadores de medicamentos, recipientes con figura geométrica de un cilindro.		1	
Calibrador Vernier calibrado		1	
Lupa		1	

□ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Método geométrico

1. Registrar las condiciones ambientales iniciales (Presión atmosférica, Humedad Relativa y Temperatura ambiente).
2. Medir con el calibrador Vernier el diámetro interno y altura a la marca de cada dosificador.
3. Registrar las condiciones ambientales finales (Presión atmosférica, Humedad Relativa y Temperatura ambiente).
4. Corregir los datos obtenidos con la información reportada en los certificados de calibración.
5. Calcular el mejor estimado de cada variable, obtener el volumen y su incertidumbre asociada.
6. Calcular la incertidumbre tipo A de cada variable y obtener las incertidumbres tipo B de las magnitudes de entrada.
7. Estimar la incertidumbre del volumen mediante la Ley de propagación de la Incertidumbre.

Método gravimétrico

1. Registrar las condiciones ambientales iniciales (presión atmosférica, humedad relativa y temperatura ambiente).
2. Tarar la balanza y medir la masa de un dosificador vacío. Registrar la indicación.
3. Llenar con agua el dosificador hasta la marca.
4. Medir y registrar la temperatura del agua del recipiente contenedor.
5. Medir la masa del dosificador con agua. Registrar la indicación.
6. Repetir los pasos 3, 4 y 5 con el mismo dosificador hasta obtener 10 mediciones.
7. Registrar las condiciones ambientales finales (Presión atmosférica, Humedad Relativa y Temperatura ambiente).
8. Corregir los datos obtenidos con la información reportada en los certificados de calibración.
9. Calcular el mejor estimado de las magnitudes de entrada y obtener el volumen.
10. Calcular la incertidumbre tipo A de cada variable y obtener las incertidumbres tipo B de las magnitudes de entrada.
11. Estimar la incertidumbre mediante la Ley de propagación de la Incertidumbre.
12. Realizar las cartas de trazabilidad para ambos métodos.

□ **CUESTIONARIO**

1. ¿Cuál es la ecuación para calcular el volumen de un cilindro a partir de su diámetro y altura?
2. ¿Cuáles son las fuentes de incertidumbre del modelo matemático propuesto en la pregunta 1?
3. ¿Cuál es la ecuación para calcular el volumen de un cilindro a partir de la masa de agua que contiene?
4. ¿Cuáles son las fuentes de incertidumbre del modelo matemático propuesto en la pregunta 3?
5. La siguiente ecuación muestra una expresión para calcular la densidad del agua en kg m^{-3} :

$$\rho = 999.85308 + 6.32693 \times 10^{-2}T - 8.523820 \times 10^{-3}T^2 + 6.943248 \times 10^{-5}T^3 - 3.821216 \times 10^{-7}T^4$$

En dicha expresión: ¿T representa la temperatura ambiente o la temperatura del agua?

6. ¿Cuáles son las fuentes de incertidumbre del modelo de la pregunta 5?
7. ¿Cuáles son los mejores estimados de las mediciones que realizaste?
8. ¿En el método gravimétrico utilizaste un método de medida directo o indirecto? Explica tu respuesta.
9. ¿En el método geométrico utilizaste un método de medida directo o indirecto? Explica tu respuesta.
10. ¿Por qué es importante identificar el método de medida en el cálculo de la incertidumbre?

□ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Elaboración de cartas de trazabilidad en el CENAM. Recomendación GIT 3/ 2005. México.
2. S. L. R. Ellison, B. King, M. Rosslein, M. Salit, A. Williams, EURACHEM/CI- TAC Guide: Traceability in chemical Measurement. 2003.

3. S. L. R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams, EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2nd edit. 2003.
4. Paul De Bievre, René Dybkaer, Ales Fajgelj, D. Brynn Hibbert. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and Implementation. Pure Appl. Chem. 83 (2011) 1873-1935.
5. Centro Nacional de Metrología. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de titulación volumétrica. México, 2008.
6. ISO GUIDE 99. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), 2007.

I

I: Conocimientos previos

Conceptos previos:

1. Mensurando.
2. Requisito metrológico del cliente.
3. Trazabilidad metrológica.
4. Cadena de trazabilidad metrológica.
5. Jerarquía de calibración.
6. Resultado de medida.
7. Patrón de medida.
8. Patrón internacional de medida.
9. Patrón nacional de medida.
10. Patrón primario de medida.
11. Patrón secundario de medida.
12. Patrón de medida de referencia.
13. Patrón de medida de trabajo.
14. Carta de trazabilidad.
15. Densidad del agua a partir de medidas de temperatura.

Método y procedimiento de medida

Antes de estimar una incertidumbre el principio, el método y el procedimiento de medida deben ser determinados previamente. Un conocimiento insuficiente de ellos probablemente conducirá a una estimación equivocada o incompleta de la incertidumbre de la medición.

Un método de medida es una descripción genérica de la secuencia lógica de operaciones utilizadas en una medición. Pueden existir diferentes tipos de métodos de medida en función de lo que se desea medir y estos pueden ser clasificados de distintas maneras, como por ejemplo: Método de sustitución, Método diferencial y Método cero, o Método directo y Método indirecto.

En un método directo se obtiene un resultado de medida directamente del instrumento que se está utilizando, por ejemplo, al medir la masa de un cilindro en una balanza se puede obtener “directamente” el valor de la masa de dicho objeto. En estos casos la incertidumbre puede ser calculada como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres asociadas a dicha medición (Tipo A cuando se repite la medición más de una vez en condiciones de repetibilidad y todas las Tipo B).

En un método indirecto el resultado deseado no se obtiene a partir de las lecturas realizadas con los instrumentos utilizados, si no que es necesario emplear dichos resultados en un modelo matemático que los relaciona con el mensurando de interés, por ejemplo, al medir el volumen de un cilindro se pueden medir su diámetro y altura, y a partir de ellos calcular el volumen. En estos casos la incertidumbre puede ser calculada a partir de la Ley de propagación de la Incertidumbre.

Elementos de una carta de trazabilidad

Como una representación gráfica de la cadena de trazabilidad, la carta de trazabilidad muestra esquemáticamente todas las calibraciones y mediciones necesarias para relacionar las referencias determinadas con el resultado de la medición o el valor del patrón.

- La carta inicia con el encabezado el cual lleva el nombre del laboratorio emisor, la organización a la que pertenece y el mensurando.
- La sucesión de patrones, que alternan con los respectivos métodos o procedimiento de medición, se ordenan en forma vertical.
- En la parte superior se sitúa el patrón del cual se obtiene la trazabilidad, indicado por un rectángulo con doble línea.
- Debajo se presenta el método o procedimiento de calibración o medición mediante el cual se establece el valor del siguiente patrón, cuya información a su vez se sitúa debajo a continuación, y así sucesivamente se sitúan alternadamente los patrones y los métodos o procedimientos hasta llegar al valor del mensurando de interés y objeto de la carta de trazabilidad.

- Cada patrón y cada método (o procedimiento) consecutivo en la carta de trazabilidad se unen mediante una flecha en el sentido de la diseminación del valor del patrón del cual se obtiene la trazabilidad, con el fin de indicar la cadena ininterrumpida de comparaciones.
- Al lado de la flecha que incide sobre un patrón, se indica la identificación del certificado o informe de calibración o medición que soporta la trazabilidad de dicho patrón.
- Si el método (o procedimiento) que se aplica para determinar el valor de un patrón sólo requiere una referencia breve, los dos patrones consecutivos se unen por una flecha y a un lado de ésta se anota la referencia al método o procedimiento.
- Adicionalmente, se indica la identificación del certificado o informe que soporta el valor del patrón.
- Cuando se cuenta con información sobre la trazabilidad provista por un organismo externo al laboratorio emisor de la carta puede ser un laboratorio distinto al que emite la carta de trazabilidad, pero que es parte del mismo organismo, se traza una línea horizontal punteada que separa los elementos de la cadena de trazabilidad que son responsabilidad del laboratorio emisor de la carta de aquéllos que son responsabilidad externa a tal laboratorio. Las zonas delimitadas por la línea horizontal se identifican con las leyendas Trazabilidad Externa y Trazabilidad Interna, según corresponda.
- Al pie del diagrama debe ir una NOTA en la que se especifique el nivel de confianza de los valores declarados de las incertidumbres de medición.
- En magnitudes cuyas unidades son derivadas se consideran necesariamente todas las magnitudes involucradas como origen de la trazabilidad. Con el fin de mantener la claridad de una carta, pueden elaborarse por separado las cartas de trazabilidad de otras magnitudes, y sólo hacer referencia a ellas.
- Como pie de página puede ir información del laboratorio emisor y la fecha de emisión.

II: Preparación de reactivos

El agua debe estar a temperatura ambiente, por ello se recomienda coleccionar el volumen a utilizar en un vaso de precipitado por lo menos dos horas antes de la práctica.

III: Disposición de residuos

Los volúmenes de agua pueden ser recolectados en un recipiente y utilizados posteriormente para lavar el material.

Los residuos de NaOH 0.1 M serán neutralizados con el vinagre comercial, utilizar fenolftaleína para observar el cambio de vire.

V. Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.

Los estudiantes se sujetarán al reglamento antes citado para trabajar en esta práctica.

VI. Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Física y Química Teórica.

Los estudiantes trabajarán bajo los lineamientos de este reglamento.

PRÁCTICA 2

TRAZABILIDAD EN MEDIDAS QUÍMICA

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

Trazar metrológicamente medidas químicas a materiales de referencia a través de resultados experimentales y expresarla mediante cartas de trazabilidad.

PROBLEMA

¿El resultado de una titulación de ácido acético puede ser trazado metrológicamente?

REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

Vinagre blanco comercial*	Agua destilada (H ₂ O)
Hidróxido de sodio, perlas (NaOH)*	Fenolftaleína preparada (C ₂₀ H ₁₄ O ₄)*
Biftalato de potasio, cristal (C ₈ H ₅ KO ₄)*: KHP	

EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Balanza analítica (calibrada).	Termohigrómetro (calibrado).
Balanza granataria.	Mufla.
Barómetro (calibrado).	

Material por equipo

Pipeta volumétrica 2 mL (calibrada).	1	Bureta 25 mL (calibrada).	2
Matraz Erlenmeyer 100 mL	3	Vaso de precipitados 500 mL	1
Vaso de precipitados 250 mL	1	Charola para pesar.	2
Espátula	1	Soporte para bureta.	1
Indicador de nivel	1	Elevador.	1
Par de guantes de nitrilo, libres de talco.	4	Pipeta volumétrica de 20 mL	2
Matraz aforado de 250 mL (calibrado).	2		

□ DESARROLLO EXPERIMENTAL

a) Estandarización de KHP 0.1 M

- Poner a secar aproximadamente 1 g de biftalato de potasio entre (110-120) °C durante 2 horas en una mufla. Realizar este procedimiento al inicio de la práctica.
- Realizar el cálculo de la masa necesaria de biftalato de potasio para titular 2/3 partes del volumen de la bureta de 25 mL con NaOH 0.1 mol·L⁻¹.
- Pesar por diferencia en la balanza analítica la cantidad de biftalato de potasio para tres titulaciones.
- Colocar la masa de biftalato de potasio pesada en cada matraz Erlenmeyer y agregar aproximadamente 50 mL de agua destilada y dos gotas de fenolftaleína.
- Enjuagar la bureta con la disolución de NaOH ("endulzar") y alinear de manera que el tubo de la bureta quede vertical.
- Llenar la bureta hasta sobrepasar ligeramente la marca cero.
Para des-airear la llave de la bureta, dejar salir el líquido hasta llegar, como máximo, al volumen nominal. Si a pesar de ello permanece una pequeña burbuja de aire en la bureta, mantener la bureta inclinada y golpear con el dedo ligeramente en el lugar donde se encuentre la burbuja.
- Aspirar la disolución de NaOH sin formación de burbujas de aire hasta sobrepasar en aprox. 5 mm la marca cero.
No debe mojarse la pared de vidrio por encima de este nivel.
- Al dejar salir el líquido, ajustar exactamente el punto cero.
La lectura debe efectuarse a la altura de los ojos (nivel sin paralaje).
- Eliminar la gota eventualmente adherida a la punta de salida.
- Abrir la llave de la bureta y añadir lentamente la disolución de NaOH a la disolución con el biftalato de potasio.
Al hacerlo, la llave de la bureta no debe tocar la pared de vidrio. Durante la adición gota a gota agitar ligeramente el recipiente de recogida con la muestra, o colocarlo sobre un agitador magnético. Para mejor visualización del cambio en color, el recipiente de recogida debería estar colocado sobre una base blanca.
- La lectura del volumen valorado se efectúa a la altura de los ojos.
Con el tiempo de la duración de la valoración.

- Una gota eventualmente adherida a la punta de salida de la llave se escurre tocando la punta con la pared interna del recipiente de recogida para adicionar la gota, ya que forma parte del volumen valorado.
- Registrar en la bitácora el volumen de punto final.
- Repetir por triplicado la titulación.
Antes de proceder a una nueva valoración, ajustar de nuevo el punto cero, ya que la valoración siempre tiene que comenzar desde el punto cero.
- Medir las condiciones ambientales.

b) Titulación de Ácido Acético (vinagre) con NaOH 0.1 M

- Realizar el cálculo del volumen necesario de vinagre (ácido acético) para titular 2/3 partes del volumen de la bureta de 25 mL con NaOH 0.1 mol·L⁻¹.
- Transferir dicho volumen al matraz Erlenmeyer para su posterior titulación con la disolución de NaOH.
- Para ello, llenar la pipeta con el vinagre utilizando un auxiliar de pipeteado (pera de goma), hasta sobrepasar la marca del volumen deseado aprox. 5 mm.
- Limpiar el exterior de la punta de la pipeta.
- Ajustar el menisco.
- Quitar la gota restante en la punta.
- Mantener la pipeta en posición vertical, colocar la punta de la pipeta contra la pared interna de un recipiente de recogida que se mantiene inclinado y dejar salir el contenido (vaso de precipitados). No apartar la punta de la pipeta de la pared.
- Tan pronto como el menisco permanezca quieto en la punta, empieza el tiempo de espera de 5 s (solamente en pipetas, clase AS).
- Una vez transcurrido el tiempo de espera, llevar la punta de la pipeta aprox. 10 mm hacia arriba contra la pared del recipiente y desprender la gota. Al hacerlo, se verterá un poco más de líquido residual.
- La pequeña cantidad de líquido que permanece dentro de la punta no debe añadirse a la muestra, por ej. por soplado, ni tampoco ingresar al recipiente: la pipeta ha sido ajustada teniendo en cuenta este volumen de líquido residual.
- Agregar dos gotas de fenolftaleína al matraz con vinagre.
- Llevar a cabo la titulación del vinagre con la disolución de NaOH.

- Registrar las condiciones ambientales iniciales y finales, así como el volumen de punto final.
- Repetir la titulación por triplicado.

Cuestionario

- a) De acuerdo con el Vocabulario internacional de Metrología (VIM), definir los siguientes términos:
- Trazabilidad metrológica:
- Cadena de Trazabilidad metrológica:
- Patrón (Patrón de medida):
- Material de referencia certificado (dar un ejemplo):
- b) ¿Cuáles son los elementos principales de una Carta de Trazabilidad?
- c) ¿Cuál es la importancia de la trazabilidad metrológica en mediciones químicas?

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. 1st ed. Bureau International des Poids et Mesures-Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1); 2008.
- [2] International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd ed. Bureau International des Poids et Mesures-Joint Committee for Guides in Metrology; 2012.
- [3] Ellison SLR, Williams A, editors. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements. 3rd ed. EURACHEM / CITAC Guide CG 4; 2012.
- [4] Lazos Martínez RJ. Uso de certificados de calibración. Centro Nacional de Metrología. 2002.
- [5] Elaboración de cartas de trazabilidad en el CENAM - Recomendación GIT 3/2005. Centro Nacional de Metrología. 2005.
- [6] Pérez Castorena A. Trazabilidad en las mediciones químicas. Centro Nacional de Metrología. 2006.

I.- Conocimientos previos

- Preparación de disoluciones acuosas.
- Titulaciones ácido-base.
- Ley de Propagación de las Incertidumbres.
- Trazabilidad metrológica.

II.- Preparación de NaOH 0.1 M*

- Realizar el cálculo necesario para preparar 250 mL de NaOH 0.1 mol·L⁻¹.
- Medir las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa y presión atmosférica) y registrar la información en la bitácora.
- Pesar por diferencia la masa calculada de las perlas/hojuelas de NaOH en una balanza granataria.
- Preparar la disolución de NaOH en un vaso de precipitados de 250 mL.

III.- Disposición de residuos

Los residuos de NaOH 0.1 M serán neutralizados con el vinagre comercial, utilizar fenolftaleína para observar el cambio de vire.

V. Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.

Los estudiantes se sujetarán al reglamento antes citado para trabajar en esta práctica.

VI: Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Física y Química Teórica.

Los estudiantes trabajarán bajo los lineamientos de este reglamento.

PRÁCTICA 3

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO (ENSAYOS DE APTITUD)

OBJETIVOS

- 1.-Usar las pruebas de aptitud como evaluación del desempeño
- 2.-Interpretar los resultados de las pruebas de aptitud en la evaluación del desempeño.
- 3.-Simular la planeación de un programa de ensayos de aptitud.

PROBLEMA

¿Qué equipos de la clase son aptos para llevar a cabo un ensayo de titulación ácido fuerte - base fuerte?

REACTIVOS

Ácido clorhídrico 0.1M*	Hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M*.
Fenolftaleína.	Biftalato de potasio (KHP).

*Ver Apéndice II

EQUIPOS

Balanza analítica.	Agitador magnético.
Medidor de pH	Parrilla para agitar.

Material por equipo.

Bureta 25 mL.	1	Matraz aforado de 1 000 mL.	1
Vaso de precipitados de 500 mL .	1	Matraz Erlenmeyer 500 mL.	4
Vaso de precipitados de 10 mL.	1		

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Desarrollar el protocolo del ensayo de aptitud, donde se indique el tipo de ensayo, el objetivo (evaluar si el equipo es apto para llevar a cabo el ensayo), el esquema, la forma cómo se obtendrá el valor asignado y el estadístico usado para el ensayo de aptitud.

2. Preparar una solución de NaOH, 0.1 M, y una solución de HCl, 0.1 M. Estandarizar la disolución de NaOH con biftalato de potasio (KHP) como se llevó a cabo en la práctica de trazabilidad química. Registrar los datos de volumen gastados de la disolución de NaOH y la cantidad de biftalato pesada.
3. Cada equipo llevará a cabo la titulación potenciométrica de la solución de HCl 0.1M con la disolución de NaOH 0.1 M, graficar la curva de titulación. Cada integrante del equipo repetirá la medición dos veces. Obtendrán el valor de la concentración de la disolución de HCl (Ec. 1) y estimará su incertidumbre.

$$C_{HCl} = \frac{1000m_{KHP}P_{KHP}V_{T_2}}{V_{T_1}M_{KHP}V_{HCl}} \quad (1)$$

Donde:

C_{HCl} = Concentración de HCl [mol L⁻¹]

1000 = factor de conversión de [mL] a [L]

m_{KHP} = masa de KHP [g]

P_{KHP} = pureza de KHP como fracción masa

V_{T_2} = volumen de la disolución de NaOH para valorar el HCl [mL]

V_{T_1} = volumen NaOH usada para valorar la disolución con KHP

M_{KHP} = masa molar de KHP [g mol⁻¹]

V_{HCl} = Volumen de HCl valorado con la disolución de NaOH [mL]

4. Cada equipo recopilará los resultados obtenidos por todos los equipos, aplicará el estadístico para evaluarlos y decidirá de acuerdo con el criterio de decisión, si el trabajo del equipo es satisfactorio o no lo es.
5. Escribir el informe final. El cuál debe contener título, método de prueba, objetivo del ensayo de aptitud, valor asignado a la disolución ácida, resultados del estadístico de cada equipo, dictamen, referencias.

□ CUESTIONARIO

- 1.- ¿Cuál es la finalidad de un ensayo de aptitud?
- 2.- ¿Cuáles son las opciones para dar el valor asignado?
- 3.- ¿Cuáles son las condiciones para usar como estadístico el error normalizado?

- 4.- ¿Qué diferencia hay entre el Z score y el ZETA score?
- 5.- ¿Qué acciones se tienen que tomar si se tiene un resultado no satisfactorio en un ensayo de aptitud?
- 6.- ¿Qué esquema sería el recomendable para un ensayo de aptitud en la determinación espectrofotométrica de manganeso y cromo en una mezcla?

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.-NMX-EC-17043/1-IMNC-2008 Ensayos de Aptitud por Comparaciones Interlaboratorios. Parte 1- Desarrollo y Funcionamiento de Esquemas de Ensayos de Aptitud
- 2.-NMX-EC-17043/1-IMNC-2008 Ensayos de Aptitud por Comparaciones Interlaboratorios.
- Parte 2 Selección y Uso de Esquemas de Ensayo de Aptitud por Organismos de Acreditación de Laboratorios
- 3.-ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- 4.-ISO 5725 –1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 1: General principles and definitions.
- 5.-ISO 5725 –2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method.
- 6.- ISO 5725 –3 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.
- 7.-ISO 5725 –4 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method
- 8.-ISO 5725 –5 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 5. Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method ISO 5725 Part 6. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 6: Use in practice of accuracy values.

I: Conocimientos previos

La evaluación del desempeño es un proceso que aplica a los laboratorios, a los métodos y a los analistas y son usados para cumplir varios objetivos y propósitos como

son: determinar el desempeño de laboratorios individuales en pruebas o mediciones específicas; monitorear el desempeño continuo de los laboratorios; identificar problemas e iniciar acciones para remediar dichos problemas; establecer la efectividad y compatibilidad de nuevas pruebas o métodos de medición monitorear los métodos establecidos; proporcionar confiabilidad de los resultados a los clientes; identificar diferencias entre laboratorios; determinar las características de desempeño de un método; evaluar si son adecuados los valores de materiales de referencia certificados. Cuando son asignados con la participación de varios laboratorios expertos: verificar la competencia de laboratorios acreditados; verificar el trabajo de entidades de acreditación; comparar el trabajo entre analistas. La evaluación del desempeño se lleva a cabo a través del desarrollo y operación de programas de ensayo de aptitud, estos programas son definidos de acuerdo con el objetivo de la evaluación; sin embargo, los requisitos son generales. Estos requisitos están regidos por normatividad específica emitida por diferentes órganos internacionales, entre los que se encuentran la cooperación europea para laboratorios de acreditación, la cooperación internacional de laboratorios de calibración, la organización internacional de estandarización y particularmente en México se tiene una norma voluntaria emitida por el instituto mexicano de normalización y certificación con el amparo de la Ley Nacional de Metrología y Normalización.

2.1. Organización del esquema

Las pruebas de desempeño o ensayo de aptitud se llevan a cabo mediante programas que están a cargo de proveedores de ensayos de aptitud que tienen la competencia administrativa, técnica y estadística para planearlos. El proveedor de ensayos de aptitud mediante un protocolo define el objetivo y diseño básico. El protocolo debe contener por lo menos los siguientes puntos.

1. Objetivo y propósito del ensayo de aptitud, los criterios que se deben satisfacer para participar.
2. Selección del mensurando o característica de interés si el ensayo es cualitativo y número de réplicas.
3. Descripción del intervalo de valores o características que se esperan obtener así como las potenciales fuentes de error involucradas.
4. El "ítem" de ensayo, su control, fuente de obtención, almacenamiento y distribución y acciones a tener en cuenta en el caso de reposición.

5. Información sobre el método, procedimiento y recomendaciones necesarias que los participantes necesitan conocer para llevar a cabo el ensayo y la medición, y si es necesario para la preparación del "ítem".
6. El origen, la trazabilidad metrológica y la incertidumbre de los valores asignados.
7. El esquema de distribución del "ítem", el método para asegurar la homogeneidad y estabilidad.
8. La descripción detallada del análisis estadístico a utilizar.
9. Los criterios para la evaluación del desempeño de los participantes.
10. Cronograma correspondiente a las diversas fases incluyendo fechas de vencimiento para el envío de resultados por los participantes.
11. Formatos de informes a utilizar por los participantes así como la descripción de su llenado.
12. Descripción de cómo se entregarán los resultados de la prueba y conclusiones, especificar el grado en que se harán públicos los resultados e incluir la declaración de confidencialidad.
13. Incluir nombre y dirección del proveedor de ensayos de aptitud así como de subcontratistas si son necesarios.
14. Precauciones razonables para prevenir la confabulación entre participantes, falsificación de resultados y procedimientos a emplear si se sospecha de algún acto ilícito.

2.2. Número de réplicas de la medición

Todos los participantes deben llevar a cabo el mismo número de réplicas de medición. Para escoger el número de réplicas de forma adecuada se siguen varios criterios, entre ellos se encuentran:

1. Por normatividad. La norma específica para el método de medición del mensurando escogido puede recomendar el número de réplicas.
2. Considerando la repetibilidad del método de medida Para la prueba de aptitud se define una desviación estándar para medir el desempeño, los criterios de esa desviación estándar son definidos en la sección "criterios para la evaluación del desempeño" de este documento. Si la desviación estándar de repetibilidad del método de medida es más grande que la desviación estándar de la prueba de desempeño, entonces hay un riesgo de que la repetibilidad provoque que la prueba de desempeño sea errática. Por ello cuando se considera que la variación de la

repetibilidad es limitante para asegurar la prueba de aptitud, el número de medidas repetidas para cada participante puede ser escogida usando el siguiente parámetro estadístico.

$$\frac{\sigma_r}{\sqrt{n}} \leq 0.3\sigma \quad (2)$$

σ_r = desviación estándar de la repetibilidad.

σ = desviación estándar de la prueba de desempeño.

n = número de réplicas.

2.3. Desviación estándar para la evaluación del desempeño Para evaluar el desempeño se usan funciones estadísticas y algunas de ellas requieren una desviación estándar, que sirve de referencia para comparar los resultados obtenidos por los laboratorios, esa desviación estándar es denominada desviación estándar de la estimación del desempeño (σ). Algunos de los criterios que pueden considerarse para escoger la desviación estándar de la estimación del desempeño se describen a continuación, en donde el protocolo debe indicar cuál es esa desviación estándar y el criterio de selección.

1. Por prescripción. La desviación estándar para la estimación del desempeño es dada en la legislación, ya sea porque está indicada en la norma o por interpretación de acuerdo con las especificaciones que la legislación solicita. Es necesario verificar que es estadísticamente confiable.
2. Por percepción. Es escogido por el coordinador y miembros del esquema, de acuerdo con las posibilidades de los laboratorios participantes, se usa la información de experiencias anteriores relacionadas con el método de medida o tolerancias aceptadas por el mismo método o el uso del método, es decir el objetivo de la medición. Por ejemplo, la tolerancia aceptada en contenido de plomo en una muestra no es la misma si es determinada en espinacas como contaminante o en un mineral cuyo contenido se encuentra en mayor cantidad.
3. De los resultados de un experimento de precisión. Cuando se ha hecho un estudio previo de repetibilidad y reproducibilidad del método de medida, entonces la desviación de la prueba de desempeño es obtenida a partir de de la desviación estándar interlaboratorios obtenida de los datos de reproducibilidad y repetibilidad

(por ello el signo negativo) y la desviación estándar de cada laboratorio ejecutada en una ronda del esquema.

$$\sigma_L = \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_r^2} \quad (3)$$

σ_L = desviación estándar interlaboratorios

σ_R = desviación estándar de la reproducibilidad

σ_r = desviación estándar de la repetibilidad

$$\underline{\sigma} = \sqrt{\sigma_L^2 + \left(\frac{\sigma}{n}\right)^2} \quad (4)$$

$\underline{\sigma}$ = desviación de la prueba de desempeño

σ = desviación estándar del laboratorio

n = número de réplicas que se llevó a cabo en el laboratorio

4. Valores establecidos. Acuerdos internacionales o nacionales con valores establecidos de desviación estándar para la prueba de desempeño a través de estudios en series de tiempo y comportamientos del propio método de medición. Si no se tiene esta información y no puede hacerse con ninguno de los métodos anteriores, entonces el coordinador del programa puede llevar a cabo una ronda previa para definir la desviación estándar de la prueba de desempeño.
5. Un modelo General. Existen modelos generales para estimar la desviación estándar de la reproducibilidad; sin embargo, se tiene la desventaja de no estimar la reproducibilidad específica de la prueba y puede ser diferente a la proporcionada por el método general. Un ejemplo es la curva de Horwitz cuya reproducibilidad se muestra en la Ec. 5.

$$\sigma_R = 0.02C^{0.8495} \quad (5)$$

C = concentración del analito en % m/m

2.4. Valores asignados.

Debe conocerse el valor o la característica que va ser probada en el ensayo de aptitud. Ese valor es definido como valor asignado. Para determinar el valor asignado y su incertidumbre se tienen varios métodos.

1. Por formulación. El "ítem" se prepara por mezcla de sus constituyentes en proporción específica, el valor asignado y su incertidumbre es derivado por cálculos de las masas usadas. Este método requiere preparar una cantidad grande, asegurarse de la homogeneidad y estabilidad. La limitación de esta metodología está en el cuidado que se requiere para la mezcla, que sea homogénea, estable, los materiales a mezclar sean puros, identificar todas las fuentes de error, identificar la interacción entre los constituyentes.
2. Valores de referencia certificados. El valor asignado y su incertidumbre corresponde al que informa el certificado, la gran limitación de este método es el costo.
3. Valor de referencia. El valor asignado y su incertidumbre corresponde al valor del material de referencia. Este material de referencia obtiene su valor solo al compararlo con un material de referencia certificado, por lo que la incertidumbre es más grande y está involucrado un error. Es menos costoso pero con menor exactitud y mayor incertidumbre.
4. Valor consensuado. Este método tiene dos vertientes. Consensuado por laboratorios expertos, y consensuado por participantes. Cuando el método de medición para obtener el mensurando no es nuevo y existen laboratorios expertos pero no hay material de referencia certificado disponible se obtiene el valor asignado por consenso estadístico. Se acepta que el valor asignado lo obtengan los participantes por este mismo método solamente cuando el método es nuevo y no existen expertos todavía y tampoco material de referencia certificado. Existe una fuerte limitante, un sesgo considerable puede estar presente; definir un valor asignado muy alejado al verdadero. El consenso es estadístico a través de la media robusta y la desviación estándar robusta.
5. Uso de método alternativo. Puede obtenerse el valor asignado a través de otro método diferente al usado en la prueba de aptitud. El método debe ser con incertidumbre conocida, validado y con trazabilidad comprobada en cada uno de los pasos e instrumentos.

6. Dado por un laboratorio experto. Cuando no se tiene la posibilidad de tener un material de referencia certificado el valor asignado y su incertidumbre puede darlo un laboratorio experto con exactitud metrológica mayor a los laboratorios participantes. El laboratorio para considerarlo experto debe estar acreditado o reconocido a nivel internacional con declaración de calidad metrológica.

2.5. Esquema de la prueba de desempeño

Dependiendo del ensayo y características de homogeneidad y estabilidad del “ítem” se escoge el esquema de distribución del mismo. Es muy importante la selección adecuada del esquema para asegurar la confiabilidad de la prueba de desempeño. Existen varios tipos básicos de comparación entre los que se encuentran:

1. Esquemas de comparación con patrón. Este esquema requiere de un patrón que es enviado a los participantes, es el esquema que aplica a patrones de referencia y a instrumentos, en general a medidas físicas. Existen varias modalidades:
 - 1.1. Tipo circular en donde el laboratorio primario, máxima autoridad en el país asigna los valores al elemento de prueba, este es enviado a cada laboratorio de forma circular y termina con el laboratorio de referencia.
 - 1.2. The star-shaped-type. Es similar al anterior con la diferencia de que el dispositivo regresa al laboratorio de referencia cada vez que un participante ha terminado la medición. Esta modalidad es aplicada cuando el patrón o el instrumento es frágil, presenta poca estabilidad y es poco preciso.
 - 1.3. Combinación de la modalidad 1 y 2. Se aplica cuando es inestable.
2. Esquema de pruebas entre laboratorios. Una submuestra seleccionada de forma aleatoria de una muestra de material se reparte entre los participantes y los resultados se comparan con el valor asignado. Esta modalidad es aplicable cuando se tiene una “ítem” que puede dividirse en submuestras, muy aplicable para alimentos, agua, suelos y materiales ambientales. La muestra debe ser muy homogénea y considerar el método de muestreo.

Este esquema tiene una variación que se denomina Split-level y consiste en probar dos niveles similares pero no idénticos del mensurando, se usa en dos elementos de prueba diferentes. Estima la exactitud a un nivel específico del mensurando. Evita problemas asociados con mediciones repetidas e incluso de dos elementos de prueba idénticos.

3. Esquema de pruebas con muestras divididas. Muestras de un producto o material se divide en dos partes con cada laboratorio participante probando una parte de cada muestra. El valor del laboratorio se compara con el que proporciona el valor asignado esto permite describir el error pero se tiene menor exactitud. Este esquema es muy usado por proveedores, organismos reguladores, en transacciones comerciales y pruebas de tercería.
4. Esquema de valores conocidos. Elementos de prueba son cantidades conocidas del mensurando bajo prueba. El laboratorio analiza el material y se evalúa la capacidad de un laboratorio individual comparando los resultados numéricos con el valor asignado de dicho material.
5. Esquema de procesos parciales. Bajo este esquema se evalúan las habilidad de de los laboratorios para realizar parte del proceso total de medición, por ejemplo solo evaluar la capacidad del laboratorio para preparar muestras de acuerdo a una especificación.

Para esquemas cualitativos se evalúa la capacidad del laboratorio para caracterizar entidades específicas por ejemplo tipo de asbesto o identificación de un organismo patógeno.

2.6. Homogeneidad

Cuando el “ítem” de ensayo es un material mezclado o muestreado, es necesario probar la homogeneidad, existen muchas metodologías para hacerlo, muchas dependen del método de muestreo seleccionado, la más sencilla es a través de comparar la desviación estándar obtenida entre las muestras (S_s) y la desviación estándar de la prueba de desempeño $\underline{\sigma}$.

$$S_s \leq 0.3\underline{\sigma} \quad (6)$$

El 0.3 es cuando la desviación estándar entre muestras no contribuye más que un 10% a la prueba de desempeño.

2.7. Funciones estadísticas

Se han usado criterios numéricos simples y gráficos para evaluar el desempeño de los laboratorios. Estos criterios se aplican a los datos y la información que proporcionan son señales de advertencia y de acción. Cuando la señal es de acción, el laboratorio debe ser investigado; algunas acciones apropiadas pueden ser: revisar que el personal entiende y sigue el proceso de medida, revisar que todos los detalles del proceso de

medida son correctos, revisar calibración de equipos y composición de reactivos, reemplazar los equipos o reactivos sospechosos, etc. Algunos métodos numéricos para la evaluación del desempeño se describen a continuación.

2.7.1. Estimación del sesgo.

El sesgo o bias (D) es definido como el valor estimado de un error sistemático es usado para evaluar el desempeño. X representa el valor asignado y x representa el valor obtenido por un laboratorio o el promedio de sus repeticiones. Aplica cuando no se conoce las incertidumbres.

$$D = x - X \quad (7)$$

Criterio de interpretación: Si el sesgo es por arriba de $+3\sigma$ o por debajo de -3σ es clasificado como señal de acción. Si el sesgo es por arriba de $+2\sigma$ o por debajo de -2σ es clasificado como señal de advertencia. Una señal de acción en una ronda o dos señales de advertencia en rondas sucesivas es una anomalía, es una prueba no satisfactoria y requiere investigación.

2.7.2. Z-score

Es usada a partir de la desviación estándar de la prueba de desempeño (σ) del valor asignado (X) y el promedio o valor obtenido por el laboratorio (x).

$$Z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (8)$$

Criterio: Un Z-score mayor de 3 o menor de -3 es clasificado como señal de acción. Si se obtiene un Z-score mayor de 2 o menor de -2 es considerada una señal de advertencia. Una señal de acción en una ronda o dos señales de advertencia en rondas sucesivas es una anomalía, es una prueba no satisfactoria y requiere investigación.

2.7.3. Error normalizado (E_n)

Este parámetro es muy usado cuando la comparación es con dispositivos como instrumentos, se aplica en las pruebas de aptitud para métodos de calibración. Es usado cuando se conocen las incertidumbres de ambas, del laboratorio y del valor asignado. Normalmente el valor asignado lo da un laboratorio de referencia de mayor nivel metrológico a los laboratorios participantes. También ha sido usada para otro tipo de

pruebas como en alimentos, contaminantes etc., pero en lugar de usar la incertidumbre expandida se usa la combinada y es denominada Zeta-score y el criterio de interpretación es el mismo de z-score.

$$E_n = \frac{(x - X)}{\sqrt{U_{LAB.}^2 + U_{REF.}^2}} \quad (9)$$

x = valor obtenido por el laboratorio o promedio de valores obtenidos.

X = valor asignado.

$U_{LAB.}$ = incertidumbre expandida del laboratorio.

$U_{REF.}$ = incertidumbre expandida del valor asignado.

2.7.4. Z'-score

Se usa cuando la desviación estándar de la prueba de desempeño está muy alejada de la incertidumbre del valor asignado, esto es por problemas de reproducibilidad en el método o en los laboratorios participantes.

$$Z' = \frac{(x - X)}{\sqrt{\sigma^2 + u_x^2}} \quad (10)$$

x = valor obtenido por el laboratorio o promedio de valores obtenidos

X = valor asignado

σ = desviación estándar de la prueba de desempeño

u_x = incertidumbre combinada del valor asignado

Criterio: Un Z'-score mayor de 3 o menor de -3 es clasificado como señal de acción. Si se obtiene un Z'-score mayor de 2 o menor de -2 es considerada una señal de advertencia. Una señal de acción en una ronda o dos señales de advertencia en rondas sucesivas es una anomalía, es una prueba no satisfactoria y requiere investigación.

II: Preparación de reactivos

Disolución de NaOH 0.1 M. En un vaso de precipitados disolver con 200 mL de agua 4 gramos de NaOH, una vez disueltos agregarlos a un matraz aforado de 1000 mL, homogeneizar y adicionar agua destilada hasta aforar.

Disolución de HCl 0.1 M. Colocar 200 mL de agua destilada en un matraz aforado de 500 mL. Adicionar 4.2 mL de HCl concentrado. Agitar y completar el volumen con agua destilada, homogenizar la solución.

III: Disposición de residuos

La disolución titulada puede vertirse al drenaje.

Para eliminar el HCl restante, diluir con agua cuidadosamente, neutralizar con carbonato de calcio. La disolución resultante puede vertirse al drenaje.

Para eliminar la disolución de NaOH restante. Agregar lentamente y con agitación, agua y hielo. Ajustar el pH a neutro con HCl diluido. La disolución acuosa resultante, puede tirarse al drenaje diluyéndola con agua.

PRÁCTICA 4
CALIBRACIÓN DE UN INSTRUMENTO PARA PESAR DE FUNCIONAMIENTO NO AUTOMÁTICO (IPFNA)

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

Determinar el error y estimar la incertidumbre de medida atribuible a los resultados en la calibración de un instrumento para pesar de funcionamiento no automático, conocido como balanza.

Argumentar que la medición es confiable, repetible, reproducible y trazable.

PROBLEMA

¿Cómo se modifican los parámetros metrológicos con el uso constante de la balanza?

REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

No se requieren reactivos para la realización de esta práctica.

*Ver Apéndice II

EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Balanza analítica	Termohigrómetro (calibrado)
	Barómetro (calibrado)

Material por equipo

Balanza analítica	1	Pinzas de punta suave.	1
Marco de pesas con un error máximo tolerado aplicable para el instrumento a evaluar (calibrado)	1	Par de guantes de tela libre de pelusa	1
Brocha de cerdas suaves	1	Brocha de cerdas suaves	1

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Actividades iniciales

1. Identificar la balanza anotando en la bitácora de trabajo los datos que la identifiquen plenamente.
2. Hacer una inspección visual del instrumento para pesar que se va a evaluar y limpiar el plato de carga y la cámara de pesado.

3. Verificar el nivel del instrumento. Notificar sí la burbuja no está en el centro del indicador de nivel.
4. Poner a temperar el marco de pesas cerca del instrumento a evaluar una hora antes. Realizar esta actividad con unas pinzas de punta suave o con guantes de tela libre de pelusa. Dejarlas sobre un paño de tela libre de pelusa.
5. Registrar las condiciones ambientales (temperatura ambiental, humedad relativa y presión barométrica), al inicio y al fin de la evaluación.

Determinación del tiempo de estabilización

1. Colocar al centro del plato una masa patrón de al menos el 30 % intervalo de calibración (no se debe pasar del 50 % de la capacidad máxima del instrumento) y medir con el cronómetro el tiempo que tarda el instrumento en mostrar una lectura estable, cerrar las puertas del instrumento (cuando aplique) e iniciar el cronómetro, detenerlo en el momento en el que se estabilice la lectura.
2. Retirar la masa y cerrar las puertas.
3. Registrar el tiempo transcurrido.
4. Hacer 3 repeticiones y obtener el tiempo promedio.

El tiempo promedio se multiplica por dos, el resultado corresponde al tiempo de estabilización que se debe considerar para cada una de las pruebas que se realicen durante la calibración. Este tiempo se va a utilizar cada vez que se coloca una carga y también cuando se retira. En el caso de que se requiera colocar más de una masa patrón en una medición, el tiempo de estabilización se cuenta a partir de que se coloca la última masa patrón.

Determinación de la clase de exactitud del instrumento

Realizar la clasificación del instrumento y en función de la clase obtenida, calcular el error máximo tolerado (EMT), para ello, determinar los siguientes parámetros:

e = división de verificación.

Max = alcance máximo de medición.

n = número de divisiones mínimas. Se obtiene dividiendo Max/e.

Con el resultado de n y e, clasificar el instrumento de acuerdo con la figura 1.

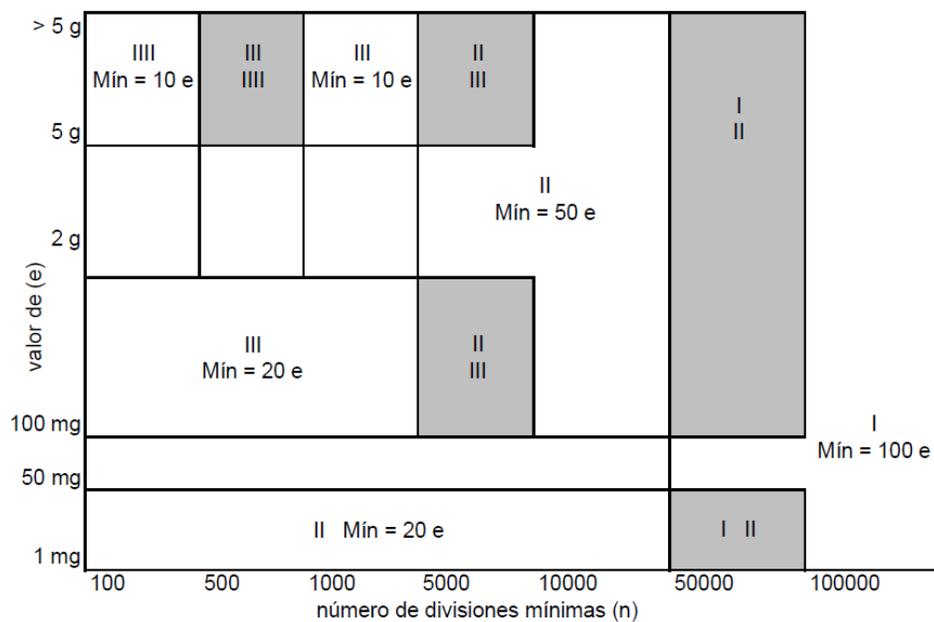


Figura 1. Clasificación de instrumentos para pesar.

Una vez clasificado el instrumento, calcular la pesada mínima y el error máximo tolerado (EMT) como se indica a continuación.

Pesada mínima. Usando la figura 1, colocarse en el cuadro que corresponde a la clase del instrumento y multiplicar el factor ahí indicado por el valor de e.

Error Máximo Tolerado (EMT). Para poder establecer este valor es necesario consultar la figura 2, en la que se tiene que identificar la clase del instrumento y elegir la línea que corresponda a su intervalo de trabajo y multiplicar el valor de e por el factor que le corresponde.

Errores máximos tolerados en verificación inicial	Para carga m expresado en divisiones de verificación (e)				
	EMT	clase I	clase II	clase III	clase IIII
0,5 e		$0 \leq m \leq 50000$	$0 \leq m \leq 5000$	$0 \leq m \leq 500$	$0 \leq m \leq 50$
1 e		$50000 < m \leq 200000$	$5000 < m \leq 20000$	$500 < m \leq 2000$	$50 < m \leq 200$
1,5 e		$200000 < m$	$20000 < m \leq 100000$	$2000 < m \leq 10000$	$200 < m \leq 1000$

Figura 2. Errores máximos tolerados (EMT) para instrumentos para pesar.

Prueba de excentricidad

La prueba consiste en colocar una masa patrón en diferentes posiciones del plato, de tal manera que el centro de gravedad ocupe, tanto como sea posible, las posiciones indicadas en la figura 3, de acuerdo con los pasos siguientes:

1. Permitir que el instrumento se estabilice.
2. Antes de iniciar la prueba se debe esperar a que la lectura del instrumento sea cero, si no es así, llevarlo a cero o registrar la indicación de la deriva.
3. Colocar en la posición 1 una masa patrón de al menos el 30 % del intervalo de la calibración (no se debe exceder el 50 % de la capacidad máxima del instrumento), y registrar la indicación del instrumento.
4. Retirar la masa patrón, permitir que el instrumento vuelva a estabilizarse.
5. Repetir el proceso hasta obtener las cinco mediciones correspondientes a cada una de las posiciones de la figura 3.
6. Al final volver a colocar la masa en la posición 1 y registrar la indicación.
7. Repetir este procedimiento hasta obtener tres ciclos de medición.

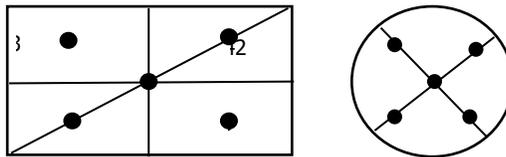


Figura 3. Posiciones de carga para la prueba de excentricidad.

Prueba de repetibilidad

Realizarla de la siguiente manera:

1. Antes de la lectura, permitir que el instrumento se estabilice.
2. La prueba se realiza en dos niveles, el primero de al menos el 50 % del intervalo de calibración, y el segundo al 100 % del intervalo de calibración.
3. Colocar la masa patrón correspondiente en el centro del plato del instrumento, la carga de prueba debe ser, hasta donde sea posible, una sola pieza.
4. Esperar el tiempo de estabilización y registrar la lectura del instrumento.
5. Retirar la masa patrón y permitir que el instrumento se estabilice.
6. Repetir el proceso hasta obtener 10 mediciones de cada nivel.

Prueba de linealidad

1. Definir al menos 10 puntos de medición distribuidos en el intervalo de calibración, de ser posible establecer puntos equidistantes, procurando cubrir el intervalo determinado con la prueba de tolerancia.
2. Permitir que el instrumento se estabilice.
3. Colocar la masa patrón de menor valor en el centro del plato, permitir que transcurra el tiempo de estabilización y registrar la lectura del instrumento.
4. Repetir esta actividad con cada una de las cargas seleccionadas inicialmente de forma ascendente y posteriormente de forma descendente.
5. Repetir el proceso hasta obtener 3 ciclos (ascendente-descendente) de mediciones.

Actividades finales

1. Guardar las masas patrón en su estuche verificando que estén libres de polvo o cualquier otra contaminación.
2. Retirar todos los materiales utilizados en las mediciones para que el área de trabajo quede limpia.
3. Revisar que los registros se hayan llenado completamente y que las anotaciones sean legibles y claras.

Buenas prácticas

1. Registrarse en la bitácora del instrumento.
2. Antes de aplicar cargas sobre el instrumento, verificar que la indicación sea cero.
3. Colocar las masas en el plato de carga con precaución para evitar golpearlas.
4. Si se requiere colocar más de una masa, procurar que estén en el centro del plato y que no se toquen entre ellas.
5. Una vez iniciada cualquier prueba, no se puede suspender para reanudarla posteriormente.

Cuestionario

¿Cómo se determina la clase de exactitud de una balanza?

¿Cuál es la clase de exactitud de la balanza que se calibró?

¿Cuál es el mensurando en la calibración de un instrumento para pesar de funcionamiento no automático?

¿Qué es incertidumbre de una medición?

¿Cuál es el valor del error y de su incertidumbre de medida en los resultados?

¿Cuál es el intervalo de uso con base en el resultado de la calibración?

¿Cuál es el tiempo de estabilización?

¿La balanza que se calibró pasa las pruebas de calibración según el EMT?

□ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] CENAM, 2008, Revisión 00. Guía Técnica de Trazabilidad e Incertidumbre en la Magnitud de Masa (Calibración de instrumentos para pesar de funcionamiento no automático). Centro Nacional de Metrología, México.

[2] CENAM, 2013, Revisión 02. Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en la Magnitud de Masa para Calibración de Instrumentos para Pesar de Funcionamiento No Automático. Centro Nacional de Metrología, México.

[3] Durán A., 2001. Clasificación de instrumentos para pesar por su exactitud según la NOM-010-SCFI-1994 y selección de patrones. Simposio de Metrología.

[4] OIML R 76-1, 2006. Non-automatic weighing instruments. Part 1: Metrological and technical requirements – Tests. Organisation Internationale de Métrologie Légale, Francia.

[5] OIML R 111-1, 2004. Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 and M3. Part 1: Metrological and technical requirements. Organisation International de Métrologie Légale, Francia.

[6] Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-010-SCFI-2014, Instrumentos de medición-Instrumentos para pesar de funcionamiento no automático - Requisitos técnicos y metrológicos.

[7] SIM, 2009. Guía para la calibración de los instrumentos para pesar de funcionamiento no automático SIM MWG7/cg-01/v.00) Traducción del documento EURAMET/cg-18/v.02; 2009. Sistema Interamericano de Metrología.

[8] VIM, 2012. Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos Fundamentales y Generales, y Términos asociados. 3ª edición en español. Traducción de la 3ª edición del VIM 2008 con inclusión de pequeñas correcciones. JCGM 200:2012.

I: Conocimientos previos

Clase de exactitud. Es la clasificación que los lineamientos internacionales (OIML) establecen para los instrumentos para pesar, basados en características tales como el alcance máximo y la división de verificación.

Las clases de exactitud para instrumentos y sus símbolos los siguientes:

Exactitud especial I

Exactitud fina II

Exactitud media III

Exactitud ordinaria IIII

Calibración. Conjunto de operaciones que permite determinar los errores de un instrumento, y de ser necesarias otras características metrológicas (incertidumbre y trazabilidad).

Evaluación de la conformidad. Determinación del grado de cumplimiento con las NOM o las NMX, normas internacionales u otras especificaciones. Comprende los procedimientos de muestreo, prueba, calibración, certificación y verificación.

IPFNA. Abreviatura de Instrumento para Pesar de Funcionamiento No Automático, conocido también como balanza.

Verificación. la constatación ocular o comprobación mediante muestreo, medición, pruebas de laboratorio o examen de documentos que se realizan para evaluar la conformidad en un momento determinado.

Error de medición. El error de medición se define como:

$$E = I - m_{ref} \quad (1)$$

Donde:

E = error de medida.

I = lectura relacionada con cualquier carga de prueba = $I_L + I_0$.

I_L es la lectura del instrumento con carga.

I_0 es la lectura del instrumento sin carga.

m_{ref} = m_N + correcciones que afectan el valor de la masa de referencia.

m_N = valor nominal de la masa patrón que se haya utilizado.

Correcciones que afectan el error de medida. Las correcciones que afectan la lectura del instrumento no se consideran para el cálculo del error de medida, sólo para la estimación de la incertidumbre. Las correcciones que afectan el valor de la masa de referencia (m_{ref}) no se consideran para el cálculo del error de medida (excepto δ_{mc} ,

corrección por masa convencional), sólo para la estimación de la incertidumbre. De lo anterior se tiene que el error de medida se calcula como:

$$E = I_L + I_0 - (m_N + \delta_{mc}) \quad (2)$$

Estimación de la incertidumbre

Identificación de las fuentes de incertidumbre. A partir de las fuentes de error y las correcciones identificadas, se establecen las fuentes de incertidumbre que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Identificación de las fuentes de incertidumbre.

Contribuciones del Instrumento			Contribuciones del Laboratorio	
Error por Resolución del instrumento sin carga	por del sin	$u(\delta I_{d_0})$	Corrección por Masa convencional	$u(\delta I_{mc})$
Error por Resolución del instrumento con carga	por del con	$u(\delta I_{d_L})$	Corrección por Deriva instrumental del valor de masa convencional	$u(\delta I_{mD})$
Error por Repetibilidad	por	$u(\delta I_{rep})$	Corrección por Efecto de convección	$u(\delta I_{convección})$
Error por Carga excéntrica		$u(\delta I_{exc})$	Corrección por Empuje del aire	$u(\delta I_{mB})$

La estimación de la incertidumbre estándar de la indicación se realiza con la siguiente ecuación:

$$u_E = \sqrt{u^2_{(\delta I_{d_0})} + u^2_{(\delta I_{d_L})} + u^2_{(\delta I_{rep})} + u^2_{(\delta I_{exc})} + u^2_{(\delta_{mc})} + u^2_{(\delta_{mD})} + u^2_{(\delta_{mB})} + u^2_{(\delta_{convección})}} \quad (3)$$

Determinación de la incertidumbre estándar para cada fuente identificada. Para lo anterior es necesario determinar primero las incertidumbres estándar como se describe a continuación.

Incertidumbre estándar por resolución del instrumento sin carga, $u(\delta I_{d0})$. Se asume un valor no significativo para este punto, debido a que en el uso diario el instrumento se lleva a cero en cada pesada.

Incertidumbre estándar por resolución del instrumento con carga, $u(\delta I_{dL})$. Para un instrumento digital se asume una distribución rectangular. La determinación de la incertidumbre se calcula a partir de la división mínima (d_L):

$$u(\delta I_{dL}) = \frac{d_L}{2\sqrt{3}} \quad (4)$$

Incertidumbre estándar por repetibilidad, $u(\delta I_{rep})$.

Dado que se tienen dos niveles de evaluación en la prueba de repetibilidad, primero obtener la desviación estándar de cada uno y de ellos elegir el del valor más alto, y entonces utilizar la ecuación 5.

$$u(\delta I_{rep}) = \frac{S_I}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Donde:

S_I = es la desviación estándar de las 10 pesadas de la prueba de repetibilidad.

\sqrt{n} = raíz cuadrada del número de repeticiones (10).

Nota. Dado que se tienen dos niveles de evaluación, primero se debe obtener la desviación estándar de cada uno y de ellos elegir el del valor más alto.

Incertidumbre estándar por carga excéntrica, $u(\delta I_{exc})$.

$$\Delta I_{exc} = I_i - \underline{I}_1 \quad (6)$$

Donde:

I_i es el valor de la indicación en las posiciones 2 a la 5.

\underline{I}_1 es el promedio de las indicaciones en la posición 1.

Considerando que el valor de carga excéntrica es diferente en cada una de las posiciones del plato en donde se ha sido aplicada la carga, la incertidumbre está basada en el valor absoluto de la mayor diferencia determinada, y se estima como:

$$\delta I_{exc} = \frac{|\Delta I_{exc}|_{max}}{2L_{exc}} * I \quad (7)$$

Donde:

L_{exc} es la carga sobre el instrumento.

I es la indicación del instrumento.

Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre estándar es:

$$\delta I_{exc} = \frac{l|\Delta I_{exc}|_{max}}{2L_{exc}\sqrt{3}} \quad (8)$$

La incertidumbre estándar por masa convencional, $u(\delta_{mc})$.

$$u(\delta_{mc}) = \frac{U}{k} \quad (9)$$

Nota. Se evalúa para cada punto de la linealidad, usando los valores de masa convencional de las masas patrón que corresponda.

La incertidumbre estándar por efecto de convección, $u(\delta_{convecc})$.

$$u(\delta_{convecc}) = \frac{\delta m_{convección}}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

$$\Delta t_{convección} = (t_0 - t) \pm \frac{\sqrt{U_{t_{\text{área}}}^2 + U_{t_{\text{pesas}}}^2}}{2} \quad (11)$$

Nota. Si Δt es $\leq 1^\circ\text{C}$, el efecto de convección se considera no significativo y se asigna el valor de cero. El Δt disminuye ambientando las masas antes de su uso.

La incertidumbre estándar por deriva instrumental del valor de masa convencional, $u(\delta_{mD})$.

$$D = k_D U_{(mc)} \quad (12)$$

Donde:

D es la deriva, es decir, la variación de un valor con el tiempo.

k_D es el factor de la deriva instrumental y puede tomar un valor de 1-3 dependiendo la calidad de las pesas, la frecuencia de uso y su cuidado.

U es el el valor de la incertidumbre expandida de la(s) masa(s) utilizada en cada punto de la linealidad.

Nota. El valor de U se obtiene del certificado de calibración de las masas.

Asumiendo una distribución rectangular, la incertidumbre estándar es:

$$u(\delta_{mD}) = \frac{k_D U}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Incertidumbre estándar por empuje del aire, $u(\delta_{mB})$. Una alternativa para estimar la incertidumbre por el empuje del aire es mediante la función del Error Máximo Tolerado (EMT) de las masas utilizadas, y está dada por la siguiente expresión:

$$u_{(\delta m_B)} = \frac{\sum EMT}{4\sqrt{3}} \quad (14)$$

Nota. El EMT que se usa es el que corresponde a cada uno de los puntos evaluados en la linealidad, por lo cual en cada una hay que tomar el valor de la masa que se está usando.

Incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida se define como:

$$U = k\sqrt{u_E^2}$$

Si el valor de k, se determina asumiendo una distribución normal, para un nivel de confianza del 95.45 % su valor es de 2.

II. Preparación de reactivos

Esta práctica no requiere la preparación de reactivo alguno.

IV: Disposición de residuos.

Esta práctica no genera residuos.

PRÁCTICA 5

CALIBRACIÓN DE UN TERMÓMETRO DE LÍQUIDO EN VIDRIO

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

Implementar el procedimiento requerido para calibrar un termómetro de líquido en vidrio (TLV).

Calcular la corrección reducida (CR) y estimar la incertidumbre en cada punto de calibración en un termómetro de líquido en vidrio.

PROBLEMA

Determinar si un termómetro de líquido en vidrio cumple con el criterio de error máximo tolerado de la OIML R-133 (referente internacional) o bien la NOM-011 (referencia nacional).

REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

Hielo tipo frapé (o granular) para el punto de referencia a 0 °C)	Agua destilada
---	----------------

*Ver Apéndice II

EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Baños de agua de temperatura controlada	Termohigrómetro calibrado
Dewar	Barómetro calibrado

Material

Termómetro bajo calibración (TLV inmersión parcial o total a criterio del profesor)	1	Cronómetro o temporizador	1
Termómetro patrón calibrado	1	Pinzas de tres dedos	1
Termómetro auxiliar calibrado	1	Soporte universal	1
Lupa	1	Pinzas de mariposa	1
Regla o flexómetro	1	Varilla de vidrio	1

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los datos del TLV a calibrar o termómetro de trabajo (T_t o T_w), se registran en una bitácora, la información que deben contener dichos registros se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Información básica para considerar antes de iniciar el proceso de calibración del termómetro TLV.

Tipo de termómetro de trabajo (T_i):		
De Inmersión Parcial:	De Inmersión Total:	De Inmersión Completa:
Marca:	Serie:	Alcance Máximo:
Longitud (cm):	División Mínima:	Resolución:
Intervalo de calibración del termómetro:		
Tipo de termómetro patrón (T_p):		
Marca:	Serie:	Alcance Máximo:
Longitud (cm):	División Mínima:	Resolución:
Descripción del Método de Calibración:		
Método de Calibración:		
Cita del equipo requerido:		
Tipo de baño (líquido de calentamiento):		
Alcance de temperatura por el baño:		
Inspección y preparación del termómetro que se calibra:		
1. Defectos que éste puede presentar (Verificar el estado del termómetro y preparar el termómetro antes de la calibración, Por ejemplo: dar un tiempo de estabilización a la temperatura del Laboratorio, luego de haber sido transportado y expuesto a temperaturas distintas a las de las condiciones de calibración).		
2. Criterios de aceptación o de rechazo		

Condiciones ambientales

Registrar las siguientes condiciones de trabajo, al inicio y término de la experimentación: temperatura de trabajo ambiental, humedad relativa, presión atmosférica, ausencia/presencia de vibraciones mecánicas.

1. Encender los tres baños térmicos de acuerdo con las instrucciones que se encuentran en el manual de operación. Seleccionar la temperatura que corresponde a los tres puntos elegidos y esperar hasta que la fuente se estabilice (aproximadamente una hora).
2. Registrar los datos del TLV bajo calibración, así como del termómetro patrón para hacer una identificación plena de ellos.
3. Llenar el Dewar con hielo frappé y colocar dentro el TLV bajo calibración y el termómetro patrón. La inmersión de los termómetros debe ser con base a su tipo, cuidando que queden verticales y que evite errores de lectura por paralaje.
4. Registrar en la bitácora las lecturas del termómetro patrón y del TLV bajo calibración en °C. Esto se logra después de 10 minutos en que ambos termómetros se encuentran en hielo.
5. Después de extraer los termómetros patrón y de trabajo del baño de hielo, se introducen dentro del baño térmico, evitando que los termómetros toquen las paredes o el fondo del baño térmico y con la menor distancia posible entre ellos, pero sin que estén en contacto y cuidando que la altura de la escala para hacer la

medición debe quedar a la altura de los ojos de quién mide para evitar error de paralaje (Fig. 1). Para que el usuario pueda leer las escalas con facilidad se puede valer de una lupa.

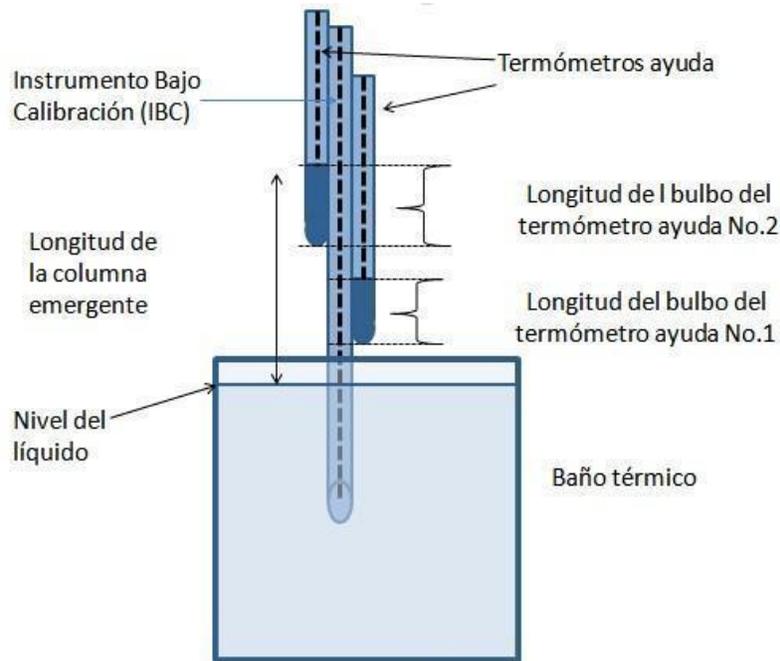


Figura 1. La colocación de termómetros ayuda para la medición de la temperatura de columna emergente.

6. Ambos termómetros se introducen primero en el baño a 25 °C, hacer el registro una vez que se estabiliza la temperatura. Enseguida ambos se introducen en el baño de 50 °C, posteriormente en el de 75 °C.
7. Repetir la medición a 0 °C siguiendo el mismo procedimiento descrito en el punto 3.
8. Repetir el ciclo al menos tres veces.
9. Cuando ya se ha obtenido la información de cada punto de calibración, se procede a determinar la CR para cada punto de prueba.
10. Reporte la temperatura en cada punto de calibración junto con su corrección reducida (CR).

Nota. Cuando el T_t (termómetro de trabajo) es de inmersión total y no alcanza a introducirse en el baño térmico hasta la línea de inmersión se debe considerar una corrección en la lectura del T_t por columna emergente.

Questionario

- a) ¿Cuál es el valor del mensurando y de la incertidumbre asociada a esa medición?
- b) ¿Cuál es la importancia de contar con un termómetro calibrado?
- c) ¿Cuáles son los requisitos para demostrar la trazabilidad de las mediciones de temperatura?
- d) ¿En qué casos se hace corrección por columna emergente?
- e) ¿Cuál es el método utilizado para calibrar un termómetro TLV?

- f) ¿Cuáles son los criterios que se deben tener en consideración para que un termómetro TLV sea candidato a calibración?
- g) ¿Si un termómetro tiene un error superior al EMT se puede seguir utilizando?
- h) ¿En qué consiste la corrección reducida?

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e incertidumbre de Medida en la Calibración de Termómetros de Líquido en Vidrio en Baños de Líquido Controlado Térmicamente, Secretaría de Economía, CENAM-ema. pp. (1-52), noviembre 2012.

NOM-011-SCFI-2004, Instrumentos de medición-Termómetros de Líquido en Vidrio para uso general especificaciones y métodos de prueba. Diario Oficial de la Federación.

OIML R 133 (2002) Liquid-in-glass thermometers.

Rosa Hernández N.; David Licea P.; Enrique Martínez L.; Edgar Méndez Lango; Validación del Método de Corrección del Error por efecto de Columna Emergente en Termómetros de Líquido en Vidrio de Inmersión Total. Encuentro de Metrología Eléctrica 2007; pp. (1-4); 2-3 de Julio de 2007.

Southworth, D. Calibración de temperatura desde la industria al ITS-90. Traducido por Brenes, O. Isothermal Technology Ltd. Inglaterra, 2004.

Termómetros de líquido en vidrio, Metas y Metrologos asociados, la guía METAS, año 08#09, pp. (1-8), septiembre 2008.

ANEXO

I: Conocimientos previos

Abreviaturas, términos y definiciones

Columna emergente. Porción de la columna entre la superficie del fluido y el extremo de la columna de fluido en el capilar.

Corrección reducida. De acuerdo al modelo matemático que la representa, está definida por el valor de la temperatura del patrón de referencia menos la suma de la temperatura que indica el termómetro bajo calibración y la corrección por la columna emergente.

IBC. Instrumento Bajo Calibración.

Termómetros de inmersión parcial. Diseñado para indicar la temperatura correctamente cuando el bulbo y una porción específica de la columna están inmersos en el medio a la temperatura que va a ser medida.

Termómetros de inmersión total. Está diseñado para indicar la temperatura correctamente cuando el bulbo y toda la columna del líquido (unos cuantos milímetros por arriba del nivel del líquido) están inmersos en el medio a la temperatura que va a ser medida.

Termómetros de inmersión completa. Está diseñado para indicar la temperatura correctamente cuando todo el termómetro, incluyendo la cámara de expansión están expuestos en el medio a la temperatura que va a ser medida.

Termómetro Faden. Termómetros con bulbo largo, de entre 5 cm y 20 cm. Ayuda a la medición de la columna emergente.

Antecedentes

Los termómetros de líquido en vidrio (TLV) aún son los más utilizados en la industria química, pese a que su uso es cada vez menor debido a la toxicidad del Hg, aun cuando no todos contienen dicho elemento. Las calibraciones y un uso adecuado son importantes para asegurar la confiabilidad de las mediciones. En este documento se analizará el procedimiento de calibración de termómetros de líquido en vidrio (TLV), de inmersión total, aun cuando pueden ser inmersión parcial.

La calibración se realiza por el método de comparación respecto de un termómetro patrón calibrado, en sistemas térmicos (a temperatura constante), recirculantes con líquido y la medición directa de los puntos fijos secundarios de fusión del hielo o ebullición del agua. La exactitud obtenida estará en función del tipo de termómetro que se utiliza, ya sea un termómetro TLV o bien de resistencia de platino (RTD). Existen otros tipos de termómetros utilizables, siempre y cuando sean trazables y con baja incertidumbre de calibración, en este caso, se utilizará un termómetro TLV como patrón cuya característica es de mayor exactitud y menor incertidumbre al que se calibra.

Consideraciones previas a la calibración

Los termómetros TLV a calibrar de inmersión parcial y total, por lo tanto, se debe considerar realizar la corrección por columna según sea el tipo de termómetro. Los termómetros de

inmersión parcial deben sumergirse hasta la línea de inmersión indicada, si al sumergirlos el nivel del líquido no llega a la marca indicada para inmersión, entonces debe hacerse corrección por columna emergente. Si el termómetro de trabajo es de inmersión total y la altura del baño no permite una inmersión hasta la línea de inmersión, entonces se calibra como si fuera de inmersión parcial, luego entonces procede la corrección por columna emergente.

Puntos de calibración

Un termómetro se calibra en todo su intervalo de medición, incluyendo un punto de referencia (si lo incluye el termómetro). Comúnmente se calibra en puntos distribuidos uniformemente en el intervalo de indicación de la escala principal. El número de puntos depende del intervalo de medición, división mínima de la escala y exactitud deseada; así como de las necesidades del usuario.

La finalidad de esta calibración es conocer la corrección del IBC y estimar la incertidumbre de una medida de temperatura obtenida con un termómetro de trabajo, respecto al termómetro patrón (método de comparación). En todo informe de calibración es necesario hablar de un modelo matemático relacionado con la *corrección reducida* (C_R). Cada uno de los elementos de esta C_R tiene asociada una incertidumbre.

Inspección visual del termómetro a calibrar.

El termómetro que se va a calibrar debe ser inspeccionado cuidadosamente con una lupa, este paso permite decidir si es posible calibrar. Los aspectos importantes que deben descartarse son ruptura o raspadura del capilar que impida visualizar la columna, defectos en el diámetro del capilar de vidrio, graduación defectuosa de la escala, oxidación del mercurio o líquido termométrico, separación de columna, líquido disperso en la cámara de expansión, daños en el vástago o gas atrapado en el bulbo. Si el termómetro presenta problemas en alguno de los puntos anteriores es innecesaria la calibración.

En caso de que la columna de mercurio esté separada, es necesario lograr la unión para iniciar la calibración. Existen varios métodos para unir la columna del líquido, pero es importante considerar que puede ocasionar ruptura del termómetro y pérdida total del líquido termométrico.

Identificación de los puntos a calibrar y de la longitud de inmersión.

El intervalo entre los puntos de calibración no debe ser muy pequeño o demasiado grande, ya que puede destruir la confiabilidad en las correcciones interpoladas de los valores de temperatura localizados entre los puntos de calibración. Se recomienda que sean consideradas hasta 40 divisiones en termómetros patrón (Fig. 2) y hasta 100 divisiones en termómetros ordinarios. O bien, la que defina el usuario de acuerdo a sus necesidades.

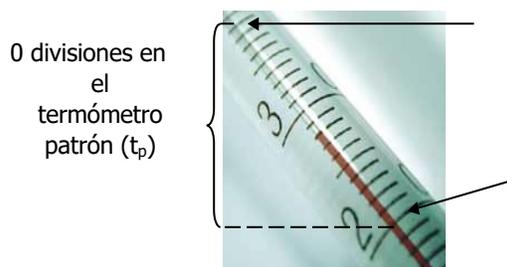


Figura 2. $\Delta T = t_1 - t_0$ Es el intervalo de indicación en el TLV en donde se van a definir los n puntos a calibrar.

Aspectos importantes que permiten decidir cuántos puntos de calibración son necesarios.

1. Los puntos de calibración se seleccionan cubriendo el 80 % del intervalo de trabajo del termómetro, esto se logra considerando, con tres a cinco puntos incluyendo el de 0 °C. Es importante aclarar que se debe contar con el baño apropiado.
2. En el caso que el usuario indique el intervalo de uso del termómetro, la calibración se llevará a cabo en los puntos indicados.
3. La longitud de inmersión para cada tipo de termómetro (Fig. 3) será considerada de acuerdo a la siguiente información:
 - 3.1. Termómetros de Inmersión parcial. Se sumerge el bulbo y una parte de la columna, la línea de inmersión indica la profundidad. La línea de inmersión puede estar identificada por una marca o una especificación, por ejemplo, 76 mm \pm 1 mm .
 - 3.2. Termómetros de Inmersión total. El termómetro se sumerge hasta la altura del menisco.
 - 3.3. Termómetro de Inmersión completa. El termómetro se sumerge completamente.

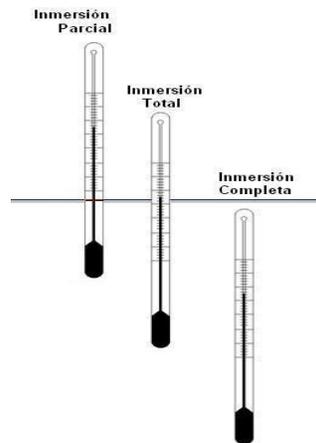


Figura 3. Tipos de inmersión.

Es importante considerar que si el termómetro no se usa de acuerdo a su tipo de inmersión se requiere de corrección por columna emergente.

Correcciones.

Con la finalidad de estimar la corrección y la incertidumbre de la corrección de medida en la calibración de termómetros de líquido, se presenta el modelo matemático desarrollado de la *corrección en la calibración de termómetros de líquido en vidrio*. Cada elemento de este modelo tiene una incertidumbre asociada como se indica en la ecuación 1.

$$C_R = t_p + \delta t_p + \delta t_{DP} - t_{IBC} - C_0 + \delta t_{EP} + \delta t_{GB} + \delta t_{EB} - C_{em} \quad (1)$$

Dónde:

t_p Es la temperatura promedio del baño térmico controlada indicado por el patrón de referencia durante la calibración.

δt_p Es la corrección que se debe aplicar al valor de la temperatura indicado por el patrón debido a su calibración. Esta se determina vía informe de calibración de t_p .

δt_{DP} Es la corrección que se debe aplicar al valor indicado por el termómetro patrón, debido a la deriva que pudiera haberse presentado después de la última calibración. Para determinar este valor se deben consultar los informes de calibración anteriores.

δt_{IBC} Es el valor de la temperatura promedio del termómetro de trabajo (IBC), en el baño. Se obtiene de la lectura de tres corridas, por ejemplo:

C_o Es la corrección de la indicación del Instrumento Bajo Calibración (IBC), resultante al medir el punto de referencia a 0 °C. Ejemplo:

$$C_o = t_o + \delta t_{DP} - t_{IBC} = 0.007 \text{ °C} + 0.003 \text{ °C} - 0.1 \text{ °C} \cong -0.1 \text{ °C}$$

Dónde:

t_o Es la temperatura promedio en hielo (de las tres corridas) medida con el termómetro patrón. t_{IBC} es la temperatura promedio en hielo (de las tres corridas) medida con el termómetro de trabajo (IBC).

δt_{EP} : Es la corrección por error de paralaje. Puede usar una lupa para evitar este error, en el mejor de los casos se puede usar un goniómetro telescopio, pero, aun así, se ha determinado que puede existir como máximo un error de 4 °C lo que desvía las lecturas en un IBC hasta $\pm 0.05 \text{ °C}$ y si el termómetro tiene indicaciones mínimas en la escala a cada 0.2 °C, entonces la corrección por este factor es cero.

δt_{GB} : Es la corrección debida a las diferencias de temperaturas entre el patrón y el IBC, por gradientes de temperatura en el baño líquido. Dado que las diferencias de temperatura no rebasan los $\pm 0.5 \text{ °C}$, la corrección por esta característica del baño tiene un valor de cero durante la calibración y su efecto es únicamente el aportado por la incertidumbre durante la calibración.

δt_{EB} : Es la corrección debida a estabilidad de la temperatura en el baño. Cuando el baño ha estabilizado su temperatura, las diferencias se pueden medir con una magnitud de $\pm 0.1 \text{ °C}$. Y si, durante la calibración, la incertidumbre asociada con las diferencias de temperatura debidas a la estabilidad es mayor que la combinación de las incertidumbres asociadas con la repetibilidad de las lecturas del T_p y del IBC, entonces la corrección asociada a esta característica tiene un valor de cero y su efecto es el que aporta la incertidumbre.

C_{em} : Es la corrección por columna emergente, cuando el líquido del capilar del termómetro no está inmerso totalmente en el líquido del baño y se determina con la ecuación 2, C_{em} es un término adimensional.

$$C_{em} = kn(ts-te) \quad (2)$$

Dónde:

n es el número de grados Celsius de la columna emergente del termómetro que se calibra que estarían incluidos en la longitud de la columna emergente. Se cuenta desde el nivel del fluido del baño hasta el menisco del fluido termométrico.

k es el coeficiente de expansión diferencial entre el líquido termométrico (Hg) y el vidrio del tallo del termómetro. [4]

$$k = 0.000160 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 0.000008 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Si un termómetro de inmersión total se calibra a inmersión parcial, entonces los valores de t_s y t_e son:

t_s es la temperatura del baño indicada por el instrumento patrón, luego de ser corregida de acuerdo a sus datos de calibración, deriva, etc.

t_e es la temperatura de la columna emergente (C_{em}).

t_s y t_e deben reportar junto con su incertidumbre, por ejemplo:

$$t_s = 360 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0.18 \text{ } ^\circ\text{C}; t_e = 120 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0.29 \text{ } ^\circ\text{C}$$

n también se reporta con su incertidumbre, por ejemplo:

$$n = 330 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

En la Tabla 2 se muestra el número de termómetros auxiliares que deben colocarse para corregir la temperatura.

Tabla 2. Número de termómetros auxiliares que se pueden usar.

Tipo de termómetros auxiliares	No. de termómetros	Temperatura de columna emergente
Auxiliares	N	t_e es el valor promedio de la temperatura indicada por los termómetros auxiliares.
Faden	*n	$\sum(t_i) \cdot h_i / h_{total}$ Donde: h_i es la longitud del bulbo del termómetro Faden. h_{total} es la longitud total de la columna emergente.

Análisis de incertidumbre de medida en un punto de calibración

En la ecuación 3 se muestra la relación algebraica entre *corrección reducida* y *error de medición*:

$$\text{Error de medición} = - C_R \tag{3}$$

En la Tabla 3 se presenta información sobre las variables que contribuyen a la incertidumbre de calibración. [1]

Tabla 3. Elementos que contribuyen a la incertidumbre en la calibración de un TLV.

Descripción	Símbolo	Origen de la incertidumbre	¹ Tipo	¹ Distribución de probabilidad asociada	Coefficientes de sensibilidad de incertidumbres
Temperatura leída con el patrón	t_P	Repetibilidad de las lecturas	A	Normal	1
Corrección para las lecturas del patrón	δt_P	Calibración	B	Normal	1
		Interpolación	B	Rectangular	1
Deriva del termómetro patrón	δt_{DP}	Carta de control del patrón	B	Rectangular	1
Temperatura leída con el termómetro que se calibra	δt_{BC}	Repetibilidad	A	Normal	1
		Reproducibilidad	A	Normal	1
		Resolución de la escala	B	Triangular	1
Gradientes de temperatura en el baño	δt_{GB}	Estudio de caracterización del baño	B	Rectangular	1
Estabilidad de la temperatura del baño	δt_{EB}	Estudio de caracterización del baño	B	Rectangular	1
Error de paralaje	δt_{EP}	Análisis del efecto en las lecturas, considerando los valores del ángulo entre el termómetro y la posición en que se coloca el observador.	B	Triangular	1
Temperatura del baño de hielo o equipo equivalente	t_0	Repetibilidad	A	Normal	1
		Resolución de Termómetro	B	² Rectangular	1
Temperatura medida con el termómetro bajo calibración en una referencia a 0 °C	t_{i0}	Repetibilidad	A	Normal	1
		Corrección del termómetro utilizado	B	Normal	1
		Resolución del Termómetro	B	³ Triangular	1
Corrección por Columna Emergente	C_{em}	Columna emergente	B	Normal	1

¹El tipo y la distribución de probabilidad asociada pueden variar según el experimento, criterio y experiencia del metrologo.

²Distribución recomendada para instrumentos digitales.

³Distribución recomendada para instrumentos analógicos.

Observaciones:

1. Si las correcciones δt_{GB} , δt_{EB} y δt_{EP} tienen valores conocidos para todo el intervalo de temperaturas de calibración, deben usarse para corregir las lecturas obtenidas.

2. En el caso de que estas correcciones valgan cero, se debe considerar su contribución en la estimación de la incertidumbre total.

3. De acuerdo con la tabla de la NOM -011-SCFI-2004, el valor de K para un intervalo de 0 °C a 100 °C es de $1.64 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 0.000008 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

A partir de la ecuación 2 se obtiene la incertidumbre combinada de la corrección por columna emergente ($u_{C_{em}}$): [4]

$$u_{C_{em}} = \sqrt{\frac{\partial C_{em}^2}{\partial k} u_k^2 + \frac{\partial C_{em}^2}{\partial n} u_n^2 + \frac{\partial C_{em}^2}{\partial (t_s - t_e)} u_{(t_s - t_e)}^2} \quad (4)$$

Los coeficientes de sensibilidad se obtienen a través de las derivadas parciales de cada uno de los componentes de la incertidumbre de la corrección por columna emergente (Ver ec. 2), por lo que se obtiene:

$$u_{C_{em}} = \sqrt{n^2 (t_s - t_e)^2 u_k^2 + k^2 (t_s - t_e)^2 u_n^2 + n^2 k^2 (t_s - t_e)} \quad (5)$$

Dónde:

u_n es la incertidumbre de n;

u_k es la incertidumbre de k (coeficiente de expansión diferencial entre el líquido termométrico y el vidrio del tallo del termómetro). Es práctica general asociar la desviación estándar de los valores de K en un alcance hasta de 400 °C. Dicha desviación estándar tiene un valor de $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

$u_{(t_s - t_e)}$ es la combinación de las incertidumbres de t_s y t_e . A t_s se asocia la incertidumbre de la calibración del patrón, la incertidumbre de sus lecturas y de la resolución en esas lecturas. A t_e se le asocia la incertidumbre del termómetro patrón, la incertidumbre de sus lecturas y de la resolución en esas lecturas. A t_e se le asocia la incertidumbre (o propagación de las incertidumbres) del o los termómetros auxiliares, que incluyen la de su calibración, la de sus lecturas y la de la resolución de esas lecturas.

II. Preparación de reactivos

Se prepara el baño de hielo en un recipiente Dewar de la siguiente forma:

1. Picar finamente hielo de agua destilada (en recipientes limpios enjuagados 3 veces con agua destilada).

2. Compactar el hielo dentro del recipiente.

3. Agregar el hielo al Dewar y llenar los espacios vacíos con agua destilada, operación que se realiza con guantes libres de talco o bien con guantes con aislante térmico.
4. Colocar el Dewar sobre la mesa de trabajo.
5. Realizar los orificios para el ingreso de los TLV con una varilla de vidrio.

III Disposición de residuos

Disponer el hielo sobrante en una tarja.

IV. Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.

Los estudiantes se sujetarán al reglamento antes citado para trabajar en esta práctica.

VI. Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Física y Química Teórica.

Los estudiantes trabajarán bajo los lineamientos de este reglamento.

PRÁCTICA 6

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

□ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

Calcular el volumen de un recipiente volumétrico utilizando el método gravimétrico y estimar la incertidumbre asociada a la medición.

Aplicar los criterios de la evaluación de la conformidad y asegurar así una medición confiable y trazable.

□ PROBLEMA

El alumno determinará el error del recipiente volumétrico y evaluará si cumple o no con el Error Máximo Tolerado (EMT) del instrumento según su clasificación por su tolerancia.

□ REACTIVOS

Agua destilada

□ EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Balanza analítica calibrada

Barómetro calibrado

Termohigrómetro calibrado

Termómetro calibrado de líquido en vidrio de inmersión parcial
--

Material por equipo

Probeta de 100 mL	1	Campo de trabajo	1
Soporte universal	1	Vaso de precipitados de 100 mL	1
Pinzas de 3 dedos con nuez	1	Matraz volumétrico de 25.0 mL	1
Piseta con agua destilada	1	Uno a elección del profesor	
		Pipeta volumétrica de 2.0 mL	1
		Bureta de 10.0 mL	1
		Micropipeta con puntas	1
Pipeta beral	1	Pinzas para tubo de ensayo	1
Pesafiltros con tapa	1		

□ DESARROLLO EXPERIMENTAL

NOTA: El procedimiento es general para instrumentos volumétricos (vidrio, plástico y metal). Los requisitos mínimos que deben cumplir los equipos e instalaciones, que se utilizan para realizar la calibración, se muestran en la Tabla 1. En general todos los

equipos e instrumentos deben contar con un informe de calibración emitido por un laboratorio acreditado.

Tabla 1. Requisitos mínimos de los equipos e instalaciones durante la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico.

Equipo Instalación	Requisito
Balanza	Con una resolución de al menos 1/10 de la tolerancia del instrumento.
Termómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 1 °C.
Barómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 100 Pa.
Higrómetro	Su incertidumbre de medición debe ser menor o igual que 10%.
Agua	Destilada o desionizada (grado 3), según la Norma ISO-3696.
Instalaciones	Con sistema de control de temperatura adecuado, tal que garantice una estabilidad de temperatura de ± 0.5 °C en una hora (para volúmenes desde 1 μ L hasta 5 L). Para volúmenes de 5 L en adelante, la estabilidad de la temperatura debe ser de ± 1 °C en dos horas

El procedimiento de medición aplicable al método gravimétrico se resume a continuación:

A) Limpiar y secar el recipiente volumétrico que se pretende calibrar, en el caso que el recipiente bajo calibración sea para contener, secar con etanol.

B) Acondicionar el sistema de medición a la temperatura de prueba del recipiente en el laboratorio donde se realizará la medición, para ello colocar agua destilada en la probeta, colocar sobre el soporte universal y sumergir el termómetro en el agua hasta la línea de inmersión, sujetar el termómetro con las pinzas de 3 dedos con nuez. Colocar el barómetro, termohigrómetro, pizeta con agua destilada y el recipiente bajo calibración en el laboratorio, para tener un sistema de medición en equilibrio.

PARA RECIPIENTES PARA ENTREGAR (PE ó TD)

1. Registrar la masa del recipiente receptor (matraz volumétrico o pesafiltros con tapa y un poco de agua, según aplique).
2. Llenar el recipiente bajo calibración con agua destilada y realizar el ajuste del menisco (si aplica).
3. Verter el líquido al recipiente receptor y medir la masa.
4. Determinar la masa de agua por diferencia de masas del recipiente vacío y lleno.
5. Registrar la temperatura del agua.
6. Registrar las condiciones ambientales: la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa.
7. Repetir pasos 2 a 6 hasta tener al menos 5 mediciones de masa de agua para el recipiente bajo calibración.
8. Determinar el volumen del recipiente, su incertidumbre y el error.

PARA RECIPIENTES PARA CONTENER (PC ó TC)

1. Registrar la masa del recipiente receptor vacío y seco.
2. Llenar el recipiente bajo calibración con agua destilada y realizar el ajuste del menisco, pesar
3. Determinar la masa de agua por diferencia de masas del recipiente vacío y lleno.
4. Registrar la temperatura del agua.
5. Registrar las condiciones ambientales: la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa.
6. Repetir pasos 2 a 5 hasta tener al menos 5 mediciones de masa de agua para el recipiente bajo calibración.
7. Determinar el volumen del recipiente, su incertidumbre y el error.

La fórmula para el cálculo del volumen a la temperatura de referencia (20 °C) es la siguiente

$$V_{20} = (M) \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep} + C_{res} \quad (1)$$

En donde

M: Masa aparente del agua contenida o entregada por el recipiente que se calibra; esta masa es la que se obtiene de la diferencia entre la medición de la masa del recipiente lleno (M_2) y la masa del recipiente vacío (M_1).

V_{20} : Volumen de agua contenido en recipiente a la temperatura de referencia de 20 °C, en cm^3 .

ρ_a : Densidad del aire a las condiciones ambientales del laboratorio, en g cm^{-3} .

ρ_A : Densidad del agua a la temperatura de medición, en g cm^{-3} .

ρ_B : Densidad de las pesas con las cuales se calibró la balanza (8 g cm^{-3}).

α : Coeficiente de dilatación cúbica del recipiente, en $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

t_r : Temperatura del agua medida durante la calibración, en $^{\circ}\text{C}$.

C_{rep} : Corrección por repetibilidad del proceso de calibración, en cm^3 .

C_{res} : Corrección por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración, en cm^3 .

La densidad del agua es función de la temperatura, y la densidad del aire lo es de la temperatura, presión atmosférica y humedad relativa. Los modelos matemáticos asociados con cada una de estas densidades se describen a continuación; así como del modelo empleado para la obtención de la masa aparente contenida en el recipiente.

Masa de agua (M)

$$M = M_2 - M_1 \quad (2)$$

Densidad del aire (ρ_a)

Este modelo es adecuado para la calibración de volúmenes por el método gravimétrico.

$$\rho_a = \frac{k_1 \cdot P_a + \varphi \cdot (k_2 \cdot t_a + k_3)}{t_a + 273.15} + C_{m_{\rho_a}} \quad (3)$$

En donde:

P_a : Presión atmosférica, en hPa.

φ : Humedad relativa, expresada en valor porcentual.

t_a : Temperatura del aire, en $^{\circ}\text{C}$.

k_1 : = 0,348 44 (kg K) / ($\text{m}^3 \text{ Pa}$).

k_2 : = - 0,002 52 (kg K) / ($\text{m}^3 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

k_3 : = 0,020 582 (kg K) / m^3 .

$C_{m_{\rho_a}}$: Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del aire. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, más no así su incertidumbre.

Tanto P_a como φ , van corregidos de acuerdo a los respectivos informes de calibración.

Densidad del agua (ρ_A)

Este modelo es válido para un intervalo de temperaturas entre 0 °C y 40 °C, este no considera correcciones por presión y si considera el uso de agua corriente en el proceso de purificación del agua.

$$\rho_A = a_5 \left[1 - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{a_3 \cdot (t_A + a_4)} \right] + C_{m_{\rho_A}} \quad (4)$$

En donde:

t_A : temperatura del agua, en °C.

$a_1 = (-3,983\ 035\ \text{°C} \pm 0,000\ 67)\ \text{°C}$.

$a_2 = 301,797\ \text{°C}$.

$a_3 = 522\ 528,9\ \text{°C}^2$.

$a_4 = 69,348\ 81\ \text{°C}$.

$a_5 = (999,974\ 950 \pm 0,000\ 84)\ \text{kg m}^{-3}$.

$C_{m_{\rho_A}}$: Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del agua. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, más no así su incertidumbre.

También es posible calcular la densidad del agua mediante la ecuación de Kell modificada.

$$\rho_A = \left[\begin{array}{l} 999.85308 + 6.32693 \times 10^{-2} T - 8.523829 \times 10^{-3} T^2 + \\ 6.943248 \times 10^{-5} T^3 - 3.821216 \times 10^{-7} T^4 \end{array} \right] \quad (5)$$

□ CUESTIONARIO

- ¿En qué consiste el método gravimétrico?
- ¿Cuáles son los requisitos técnicos de las instalaciones para realizar la calibración de material volumétrico?
- ¿Cuáles son las condiciones ambientales necesarias para realizar la calibración de material volumétrico?
- Menciona qué fuentes de incertidumbre influyen durante la calibración del material de vidrio. (Revisa el modelo matemático propuesto).

- e) Analizar resultados obtenidos experimentalmente, calcula el error obtenido y compara contra el EMT aplicable. ¿El instrumento tiene un error aceptable para su clase de exactitud? ¿Qué ocurre si el error del instrumento supera al EMT?

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]<http://www.cenam.mx/publicaciones/cdensidad.aspx>

[2]Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. CENAM, EMA. México 2016.

[3] ISO 8655-2 Instrumentos volumétricos operados por pistón. Pipetas de pistón

[4] ISO 8655-6 Instrumentos volumétricos operados por pistón. Método gravimétrico para la determinación del error de Medición.

ANEXO

Apéndice I: Conocimientos previos

- Calibración
- Verificación
- Error máximo Tolerado
- Recipiente volumétrico aforado
- Clasificación del material de vidrio según su exactitud
- Trazabilidad
- Método gravimétrico para la determinación de volumen
- Ley de propagación de incertidumbre
- Uso de una micropipeta

Adicionalmente el alumno deberá conocer las ecuaciones descritas abajo para la determinación de la incertidumbre del volumen.

La ecuación para determinación del volumen por el método gravimétrico es la siguiente:

$$V_{20} = (M) \cdot \left(\frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep} + C_{res}$$

La incertidumbre estándar del volumen se obtiene aplicando la ley de propagación de

incertidumbres al modelo matemático expresado en la ecuación anterior.

$$u_{V_{20}} = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial M} \right) \cdot u_M \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} \right) \cdot u_{\rho_a} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right) \cdot u_{\rho_A} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right) \cdot u_{\rho_B} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} \right) \cdot u_\alpha \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} \right) \cdot u_{t_r} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{rep}} \right) \cdot u_{C_{rep}} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{res}} \right) \cdot u_{C_{res}} \right]^2} \quad (6)$$

Los resultados obtenidos después de desarrollar las derivadas parciales de la ecuación 1, se indican en la referencia [2].

A continuación, se muestra la estimación de la incertidumbre de cada variable de influencia.

Incetidumbre de la masa de agua (u_M)

Esta incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo B y considera la incertidumbre del recipiente vacío y lleno, en cada una de éstas deben considerarse las contribuciones por:

- a) Resolución (u_R).
- b) Calibración (u_C).
- c) Excentricidad (u_E).

La combinación de estas contribuciones para el recipiente vacío y lleno (Ec. 6) es para estimar la incertidumbre de la masa de agua (Ec. 7).

$$u_{M_i} = \sqrt{u_R^2 + u_C^2 + u_E^2} \quad (7)$$

u_M (masa del recipiente vacío) = u_M masa del recipiente lleno.

$$u_M = \sqrt{u_{M_2}^2 + u_{M_1}^2} \quad (8)$$

Incetidumbre de la densidad del aire (u_{ρ_a})

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, tiene por contribuciones la incertidumbre del modelo matemático usado para el cálculo de la misma, la incertidumbre en las mediciones de la temperatura del aire, la humedad del aire y la presión atmosférica. En la estimación de la incertidumbre de cada una de las contribuciones deben considerarse contribuciones por calibración, gradiente y resolución. La siguiente dirección electrónica se puede consultar para la evaluación de la densidad del aire.

Incertidumbre de la densidad del agua ($u_{\rho A}$)

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, está compuesta por la contribución de la incertidumbre del modelo matemático utilizado para calcular la densidad del agua y de la incertidumbre de la temperatura del agua. La incertidumbre de la temperatura del agua tiene contribuciones por calibración, gradientes y resolución; la contribución debida a los gradientes térmicos se incluye debido a que la temperatura se mide en un punto específico del recipiente contenedor, y que además se considera que la temperatura de éste es la misma que la temperatura del agua contenida en el recipiente a calibrar.

$$u_{\rho A} = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} \right) \cdot u_{t_A} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial \rho_A}{\partial C_{mpA}} \right) \cdot u_{C_{mpA}} \right]^2} \quad (9)$$

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura respecto de la densidad del agua, se obtiene del modelo presentado en la Ec. (4).

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial T_A} = \frac{a_5}{a_3} \cdot \left[\frac{(t_A - a_1)^2}{(t_A + a_4)} - \frac{2 \cdot (t_A - a_1) \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)} - \frac{(t_A - a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)^2} \right] \quad (10)$$

La incertidumbre estándar de la temperatura del agua se calcula empleando la siguiente expresión,

$$u_{t_A} = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{\sqrt{12}} \right)^2 + u_R^2 + u_C^2} \quad (11)$$

En donde:

Δt : Gradiente de temperatura.

$u(R)$: Resolución del termómetro utilizado en la medición de temperatura del agua.

$u(C)$: Incertidumbre estándar del termómetro, informada en el certificado de calibración.

$u(C_{mpA})$: representa la incertidumbre estándar asociada al modelo matemático empleado.

Se establece un valor de $8,3 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$, con un factor de cobertura $k = 2$.

Incertidumbre de la densidad de las pesas ($u_{\rho B}$)

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, puede ser consultada con el laboratorio que da el servicio de calibración de la balanza que se usa en la calibración del material volumétrico. En caso de no obtenerlo, por este medio, se puede utilizar como un valor aceptable el que informa la recomendación OIML R111 que es de 3 % del valor de densidad de la masa usada, considerada como una distribución rectangular. La guía de trazabilidad para material volumétrico, considera también, que esta contribución puede omitirse cuando el método de pesado, realizado durante la calibración en por medición

directa en la balanza, y esta balanza está calibrada.

Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica (u_α)

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, que generalmente se toma de la información del fabricante del recipiente, una incertidumbre aceptable en este tipo de coeficientes es considerar una variación del $\pm 10\%$ del valor del coeficiente con una distribución rectangular.

$$u_\alpha = \frac{\alpha \cdot 0.2}{\sqrt{12}} \quad (12)$$

Incertidumbre de la temperatura del recipiente (u_T)

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, en la cual deben incluirse contribuciones por calibración (u_C), gradiente ($u_{\Delta T}$) y resolución (u_R). Se considera que la temperatura del recipiente es la misma que la temperatura del agua; sin embargo, en la estimación de la incertidumbre por gradiente ($u_{\Delta T}$) deben tomarse en cuenta los siguientes aspectos:

1 La temperatura que se le registra del recipiente bajo calibración es la temperatura del agua y ésta, se mide en el recipiente contenedor donde se almacena el agua que se usa para realizar la calibración.

2. La temperatura del aire en el laboratorio no es la misma que la del agua. Por lo que a pesar de que el valor de temperatura del agua y del recipiente bajo calibración puede ser la misma, su incertidumbre no lo es.

Incertidumbre por resolución en el ajuste del menisco (u_{Cres})

Es una evaluación de la incertidumbre tipo B, ésta incertidumbre tiene su origen al ajustar el menisco en la marca de aforo. El valor que toma esta variable aleatoria es cero y su incertidumbre estándar se evaluará atribuyéndole una forma de distribución uniforme. Los límites superior e inferior de la distribución uniforme dependen de las características geométricas del cuello (Tabla 3).

Tabla 3. Estimación por resolución en el ajuste del menisco.

Error en el ajuste \pm mm	Diámetro del cuello mm	u_{res} cm^3
0.05	13	0.003 8
0.1	13	0.007 6
0.2	13	0.015 00
0.05	1	0.000 022
0.1	1	0.000 045
0.2	1	0.000 090

Incertidumbre por repetibilidad del proceso de calibración (u_{Crep})

El valor que toma esta variable aleatoria es cero, y la incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo A; su incertidumbre estándar se estima con base en los volúmenes a 20 °C calculados en cada una de las pruebas realizadas durante el proceso de calibración del recipiente, para ello debe calcularse la desviación estándar de los volúmenes referidos a 20 °C y tener en cuenta el número de mediciones realizadas de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$u_{\text{Crep}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{13}$$

Donde s es la desviación estándar de las mediciones y n es el número de mediciones realizadas.

Apéndice II: Preparación de reactivos

No aplica

Apéndice III: Disposición de residuos

El agua destilada puede desecharse a la tarja.

PRÁCTICA 7

INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

□ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

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

Establecer la trazabilidad usando un material de referencia.

Aplicar el proceso de confirmación metrológica en las medidas de conductividad.

□ PROBLEMA

¿Cuál es el valor de la conductividad y su incertidumbre de una muestra con trazabilidad a patrones del SI?

□ REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

Material de referencia certificado de acuerdo al intervalo de la muestra problema	Agua desionizada
Solución de cloruro de sodio 0.01 mol L^{-1}	

*Ver Anexo

□ EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Conductímetro	Balanza analítica
Parrilla de calentamiento con agitación magnética	

Material por equipo

Conductímetro	1	Balanza analítica	1
Agua desionizada	250 mL	Matraz Erlenmeyer de 250 mL	1
Material de referencia	25 mL	Muestra problema	25 mL
Celda	1	Láminas de cobre	2
Piseta con agua	1	Vasos de precipitados de 100 mL	2

□ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

- 1.- Limpiar el material.
- 2.- Confirmar el material volumétrico, balanza y conductímetro.
- 3.- Medir la conductividad del material de referencia, asegurarse que la muestra ocupe la totalidad del volumen de la celda, de tal forma que queden cubiertos los electrodos, eliminar las burbujas que pudieran haber en la parte interna de la celda donde se encuentran los electrodos, mediante una agitación leve de la celda. Registra la lectura. El material de referencia debe estar certificado y ser vigente, no caduco.
- 4.- Enjuagar la celda
- 5.- Medir la conductividad de la muestra problema, asegurarse que la muestra ocupe la totalidad del volumen de la celda, de tal forma que queden cubiertos los electrodos, eliminar las burbujas que pudieran haber en la parte interna de la celda donde se encuentran los electrodos, mediante una agitación leve de la celda. Registrar la lectura.
- 6.- Enjuagar la celda
- 7.- Repetir tres veces los puntos 3, 4, 5 y 6.
- 8.- Estimar el valor de la conductividad de la muestra y su incertidumbre.
- 9.- Incluir la carta de trazabilidad.

Cuestionario

- 1.- ¿Qué tipo de corriente emplea un conductímetro?, ¿Por qué?
- 2.- ¿Cómo se logra la trazabilidad en la medición de conductividad?
- 3.- ¿Por qué la lectura de conductividad de la muestra problema no es directamente la que da la lectura?
- 4.- ¿Cómo se obtiene la incertidumbre de la repetibilidad?
- 5.- ¿Cómo se clasifican los electrolitos?
- 6.- ¿Cuáles son las aplicaciones de la conductimetría?
- 7.- Expresar y calcular la incertidumbre relativa de la conductividad de la disolución problema
- 8.- ¿Por qué no se toma en cuenta el efecto de la temperatura en la práctica?
- 9.- Calcular el valor de la conductividad de la disolución problema y estimar su incertidumbre, tomando en cuenta el efecto de la temperatura
- 10.- ¿Cómo puede definir si la incertidumbre es adecuada o no es adecuada para demostrar la confiabilidad de la medición?

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. Abril 2008
- 2.- Reyes, A. Torres, M. Monroy, M. Desarrollo del sistema primario de medición de conductividad electrolítica. 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 Wile, Sons, 1984
- 4.- Castellan, W. Fisicoquímica 2nd. Ed. México. Pearson 1968

ANEXO

I.- Conocimientos previos

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

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

2.- Para medir la conductividad medida como función del valor de la conductividad convencionalmente verdadero de la disolución y suponiendo un comportamiento lineal de esta función se considera que la pendiente es la misma en todos los puntos. Esto nos permite obtener la conductividad a través de un material de referencia con la siguiente relación.

$$\frac{\kappa_x}{\kappa_{Mx}} = \frac{\kappa_s}{\kappa_{Ms}} \quad (2)$$

Donde:

κ_x = valor de la conductividad de la muestra cuyo valor se espera.

κ_{Mx} = valor de conductividad dado por el instrumento para la muestra.

κ_s = valor de conductividad en el certificado del material de referencia

κ_{Ms} = valor de conductividad dado por el instrumento para el material de referencia

III.- Preparación de reactivos*

Solución de NaCl 0.01 mol L^{-1} . Para 1 L de solución adicionar pesar 0.58 g de NaCl disolver con una cantidad menor de 1 litro de agua, agregar a un matraz aforado y aforar con agua desionizada.

IV.- Disposición de residuos

Se genera una solución de NaCl al 0.01 mol L^{-1} que se puede disponer en la tarja.

PRÁCTICA 8

ASIGNAR VALOR A UN RESISTOR ELÉCTRICO

□ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

Determinar la resistencia y estimar la incertidumbre de medida atribuible a los resultados, en la calibración de un resistor eléctrico.

Evaluar e informar de conformidad con normas nacionales e internacionales, la incertidumbre en el valor asignado del resistor.

□ PROBLEMA

¿Cuál es el valor de la resistencia del resistor y de su incertidumbre de medida?

□ REACTIVOS

No se requieren reactivos para la realización de esta práctica.

□ EQUIPO

Fuente de alimentación de corriente directa	Soldadura (Sn/Pb).
Multimedidor con informe de calibración	Termohigrómetro calibrado
Barómetro calibrado	

Material por equipo

Fuente de alimentación de corriente directa	1	Alambre estañado para conexiones calibre 22 rojo	1
Cautín de lápiz	1	Soldadura (Sn/Pb).	1
Resistor patrón (1 Ω -10 Ω), con informe de calibración	1	Pasta para soldar	1
Resistor de trabajo (1 Ω -10 Ω)	1	Pinzas de corte y de punta	1
Placa fenólica tipo "Printed protoboard"	1	Alambre estañado para conexiones calibre 22 negro	1
"Switch" de palanca 1 polo, 2 tiros, 3 posiciones	1	"Plug" tipo banana rojo	3
Multimedidor con informe de calibración	1	"Plug" tipo banana negro	3

□ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Actividades iniciales

1. Identificar el resistor patrón anotando en la bitácora de trabajo los datos que lo identifiquen plenamente.
2. Hacer una inspección visual y pruebas de continuidad en todos los cables a utilizarse.
3. Para utilizar el método potenciométrico, que es una técnica de medición, utilizada para la calibración de resistores patrón en corriente continua, cuyo principio se basa en alimentar con una corriente constante a dos resistores conectados en serie durante el período de la medición. Para ello el 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 alimentación de corriente continua, FEM . Las medidas a realizar serán las caídas de potencial que indique el voltímetro digital, V , entre las terminales de ambos resistores (R_T y R_P). Para ello es necesario conectar un interruptor, que permita medir con el mismo instrumento, de manera sucesiva, la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de cada uno de los resistores (V_{R_T} y V_{R_P}).

Condiciones ambientales

Registrar las siguientes condiciones de trabajo, al inicio y término de la experimentación: temperatura de trabajo ambiental, humedad relativa y presión atmosférica.

Calibración del resistor de trabajo.

El resistor de trabajo se va a calibrar usando un resistor patrón, donde ambos resistores se conectan en serie a una fuente de corriente continua y estable (0.5 V). Se conecta un voltímetro al circuito para medir la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de cada uno de los resistores. El circuito permite, al accionar el interruptor, medir con el mismo

instrumento, de manera sucesiva, la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de cada uno de los resistores (V_{R_T} y V_{R_P}).

El proceso de calibración consiste en ir anotando los valores de cada de tensión en los resistores, así como la temperatura T en cada una de ellas (30 mediciones).

La calibración de un resistor 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.

Cuestionario

- a) ¿Cuáles son las fuentes de incertidumbre asociadas?
- b) ¿Cuáles de ellas están asociadas a parámetros no estadísticos?
- c) ¿Cuáles de ellas están asociadas a parámetros estadísticos?
- d) ¿Será necesario realizar una corrección de la incertidumbre por diferencia de temperaturas entre la temperatura a la que fue calibrado el resistor patrón y la temperatura de trabajo a la que se calibra el resistor de trabajo?
- e) ¿Cuál es el resultado de la calibración y de su incertidumbre de medida?

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[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, 2021.

[5] S. K. Kimothi, The Uncertainty of Measurements, Physical and Chemical Metrology Impact and Analysis, ASQ Quality Press; Milwaukee, Wisconsin, 2002.

[6] VIM, 2012. Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos Fundamentales y Generales, y Términos asociados. 3ª edición en español. Traducción de la 3ª edición del VIM 2008 con inclusión de pequeñas correcciones. JCGM 200:2012.

ANEXO

I: Conocimientos previos

Calibración. Conjunto de operaciones que permite determinar los errores de un instrumento, y de ser necesarias otras características metrológicas (incertidumbre y trazabilidad).

Evaluación de la conformidad. Determinación del grado de cumplimiento con las NOM o las NMX, normas internacionales u otras especificaciones aplicables. Comprende los procedimientos de muestreo, prueba, calibración, certificación, inspección y verificación.

Resistencia patrón. Elemento de referencia de resistencia eléctrica. Lo más frecuente es que sus valores nominales sean potencias enteras de 10, siendo los más habituales los de 1 Ω y 10 k Ω . Se construyen en valores desde 100 Ω hasta 10 M Ω . Al más alto nivel, se conserva su valor óhmico mediante grupos de estos elementos, difundándose éste mediante puentes, potenciómetros y comparadores, en un entorno de temperatura controlada.

Cálculo de la Resistencia del resistor de trabajo. Debido a que la corriente que pasa por ambos resistores es la misma, la relación entre las diferencias de potencial medidas será la relación entre los valores resistivos, de acuerdo a:

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

Reacomodando tenemos:

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

Donde:

I_{R_p} : Intensidad de corriente en el resistor patrón [A].

I_{R_T} : Intensidad de corriente en el resistor de trabajo [A].

V_{R_p} : Diferencia de potencial en el resistor patrón [V].

V_{R_T} : Diferencia de potencial en el resistor de trabajo [V].

R_{R_p} : Resistencia del resistor patrón [Ω].

R_{R_T} : Resistencia del resistor de trabajo [Ω].

Ya que la resistividad de un 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:

$$R_{R_T} = \left(\frac{V_{R_T}}{V_{R_p}} \right) \cdot R_{R_p} \cdot [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (3)$$

Donde:

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

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

T_0 = temperatura de referencia (25°C)

Incertidumbre en la medida ($U_{R_{R_T}}$).

Para calcular la incertidumbre en el valor de la resistencia de trabajo, se deberán tomar en cuenta, entre otros factores, que el experimentador considerará, las contribuciones debidas a:

1. Repetición de las mediciones de diferencia de potencial del resistor patrón.
2. Repetición de las mediciones de diferencia de potencial del resistor de trabajo.
3. Incertidumbre asignada a la resistencia del resistor patrón.
4. Incertidumbre asociada a la temperatura medida.
5. Incertidumbre asociada al coeficiente térmico de resistividad.

A partir de la Ec. 3, se puede expresar la incertidumbre incluyendo las contribuciones arriba mencionadas.

$$u_{R_{RT}} = \sqrt{\left(\frac{\partial R_{RT}}{\partial V_{RT}}\right)^2 u_{V_{RT}}^2 + \left(\frac{\partial R_{RT}}{\partial V_{RP}}\right)^2 u_{V_{RP}}^2 + \left(\frac{\partial R_{RT}}{\partial R_{RP}}\right)^2 u_{R_{RP}}^2 + \left(\frac{\partial R_{RT}}{\partial T}\right)^2 u_T^2 + \left(\frac{\partial R_{RT}}{\partial \alpha}\right)^2 u_{\alpha}^2}$$

(4)

Incertidumbre de la diferencia de potencial de los resistores de trabajo y patrón.

Ambas incertidumbres de la diferencia de potencial, ya sea en el resistor de trabajo o en el resistor patrón, puede ser estimada a partir de la siguiente ecuación:

$$u_{V_R} = \sqrt{(u_A)^2 + (u_{Res})^2 + (u_{Cal})^2}$$

(5)

u_A : Es la incertidumbre tipo A debida a la dispersión de los n valores de diferencia de potencial del resistor de trabajo o patrón, es decir, la desviación típica de las medias.

u_{Res} : Es la incertidumbre de la resolución del voltímetro en las medidas en el resistor de trabajo o patrón. Se considera una distribución de tipo rectangular.

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

Incertidumbre 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}) con un nivel de confianza k=2 con una distribución de probabilidad normal.

$$u_{R_{RP}} = \frac{U_{RP}}{2}$$

(6)

Incertidumbre de la temperatura.

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

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

(7)

Incertidumbre 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 asociada, se estima con la última cifra significativa (resolución, r).

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

II: Preparación de reactivos*

Esta práctica no requiere la preparación de reactivos.

III: Disposición de residuos.

Esta práctica no genera residuos.

PRÁCTICA 9

DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

1. Conocer el funcionamiento de dos viscosímetros al realizar la calificación de instalación y operación de ellos.
2. Determinar experimentalmente la *viscosidad* de muestras de fluidos y demostrar su confiabilidad

PROBLEMA

¿Cuál es la importancia de la calibración en mediciones de viscosidad?

REACTIVOS

1 L de MRC en el intervalo de medición de la muestra proporcionada	1 L de muestra problema.
1 L de Agua destilada	

EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

1 Viscosímetro Brookfield.	1 termohigrómetro calibrado.
Agujas para viscosímetro Brookfield.	1 barómetro calibrado.
1 vaso para viscosímetro.	1 termómetro de inmersión parcial o equivalente calibrado.
1 Viscosímetro capilar	1 baño de temperatura controlada.
1 sonicador	

Material por equipo

Soporte universal.	1	Piseta con agua destilada.	1
Pinza de tres dedos.	1	Vaso de precipitados	2
Toallas desechables. Guantes desechables.		Embudo	1

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Parte 1

Llevar a cabo la calificación de instalación y de operación de dos viscosímetros; uno capilar y otro rotatorio (Viscosímetro de Brookfield).

Parte 2

Calibrar ambos instrumentos usando un material de referencia certificado. Obtener el valor de F para viscosímetro rotatorio y el valor de C para el viscosímetro capilar.

Parte 3

Medir viscosidad y su incertidumbre asociada de las muestras proporcionadas por el profesor(a), usando ambos viscosímetros.

Manejo de los equipos:

Viscosímetro rotatorio:

Condiciones ambientales

Registrar las condiciones de trabajo: temperatura ambiental, humedad relativa y presión atmosférica, al inicio y final de la experimentación.

Procedimiento

1. En la parte superior se muestra una burbuja que indica la nivelación del equipo. En caso de que no esté centrada, ajustar con los tornillos 10 (figura 1).
2. Encender el equipo dejando presionado el botón señalado en 4 (figura 1), la pantalla 1 (figura 1) se encenderá tal como se muestra en la figura 2. El equipo no debe tener ninguna aguja colocada.
3. Deja estabilizar el equipo durante al menos 10 minutos.
4. Sonicar el fluido para expulsar el aire disuelto antes de hacer las mediciones.
5. Verter aproximadamente 1 L del MRC con que se va a realizar la calibración. Antes de iniciar la rotación, cerciorarse visualmente que la aguja está cubierta hasta el menisco con el fluido con el que se hará la medición.
6. Para el control de la temperatura es recomendable que el fluido esté en un baño a la temperatura de medición. De no ser posible, entonces es necesario monitorear la temperatura con un termómetro, el cual debe estar calibrado a la temperatura que se requiere para la medición de la viscosidad.

7. Una vez pasado el tiempo de estabilización, colocar el recipiente con la muestra debajo del viscosímetro y con la perilla del lado derecho 7 (figura 1) bajarlo de manera que quede a una altura suficiente para poder colocar la aguja.
8. Seleccionar la aguja de acuerdo al tipo de material que se va a medir. En este caso, es necesario revisar en el certificado del proveedor las indicaciones de aguja, velocidad de rotación y temperatura.
9. Para inmersión de la aguja en el líquido, es necesario inclinarla aproximadamente a 45° sobre el líquido y comenzar a sumergirla cuidando el ángulo y girándola lentamente, para evitar la entrada de aire. Cuando ya está sumergida, entonces, se puede enderezar.
10. Realizado lo anterior, insertar la aguja en el tornillo en 8 (figura 1) y girar hacia la izquierda hasta que quede al punto de cierre, evitando que quede floja y cuidando no apretar, pues esto puede dañar el equipo.
11. Con la perilla 7 (figura 1), ajustar para que el líquido llegue a la altura del menisco de la aguja.
12. Para configurar el equipo de acuerdo a la aguja con que se trabajará se presiona el botón 3 (figura 1) Select Spindle y comenzará a parpadear la esquina superior derecha de la pantalla 3 (figura 3). Con las flechas de 6 (figura 1) configurar el número de aguja colocada y posteriormente se presiona nuevamente Select Spindle para volver a la pantalla principal.
13. Para configurar la velocidad de rotación, presionar el botón 5 (figura 1) Select Speed y comenzará a parpadear la esquina inferior izquierda 4 (figura 3) y con las flechas de 6 (figura 1) se configura la velocidad requerida. Se presiona nuevamente Select Speed para volver a la pantalla inicial.
14. Ahora el equipo está listo para la medición. Se presiona 4 (figura 1) Motor On/Off y esperar 30 s para tomar la primera medición. El valor de viscosidad medido se observa en la esquina superior izquierda 1 (figura 3).
15. Una vez tomada la primera medición detener el equipo con Motor On/Off durante 30 s, pasados estos comenzar la medición y tomarla nuevamente a 30 s.
16. Tomar cinco mediciones del MRC.
17. Limpiar perfectamente el equipo al finalizar las mediciones.

Nota: El tiempo entre mediciones puede cambiar, pero, es importante que para todas las mediciones sea el mismo.

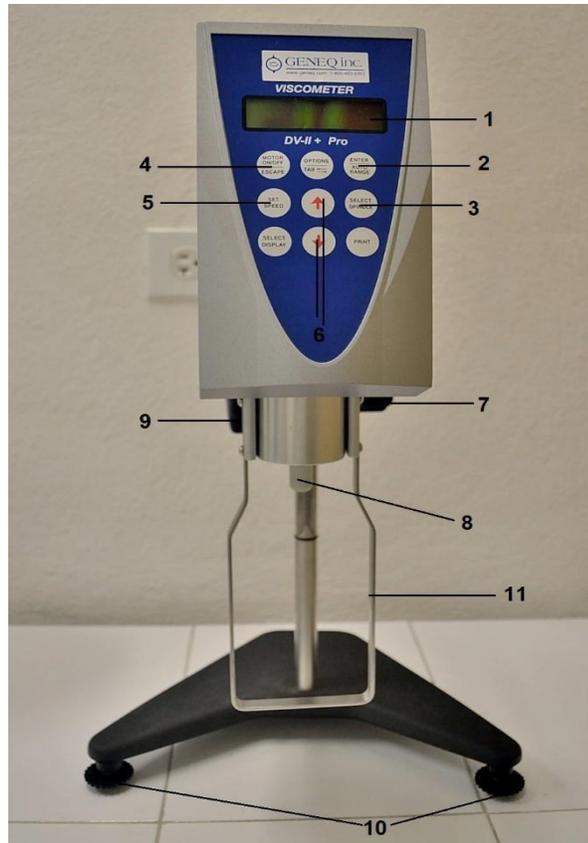


Figura 1. Viscosímetro Brookfield. (1) pantalla, (2) encendido, (3) selección de aguja, (4) encendido del motor, (5) selección de velocidad, (6) flechas para configuración, (7) perilla para desplazamiento vertical del equipo, (8) tornillo de colocación de aguja, (9) perilla para el ajuste de la pinza que sostiene la cabeza del equipo, (10) tornillos para la nivelación del equipo, (11) estructura metálica.

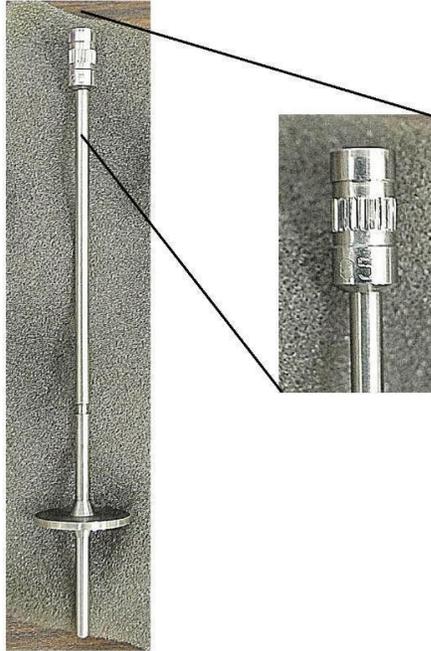


Figura 2. Aguja y señalización del número de esta.

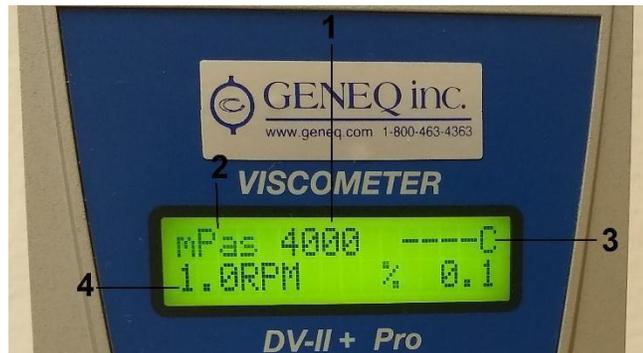


Figura 3. Pantalla del viscosímetro encendido (1) medida de viscosidad, (2) unidades de medida, (3) selección de aguja, (4) velocidad de rotación (rpm)¹.

Viscosímetro capilar:

Calibración del viscosímetro

- 1.- Seleccionar el material de referencia (en la práctica se usará agua). Llenar el viscosímetro hasta la marca M_1 de la figura 4.
- 2.- Fijar el viscosímetro en un soporte, medir la temperatura ambiental.
- 3.- Hacer 5 repeticiones .
- 4.- Tomar el tiempo requerido para que el agua fluya de la marca 1 a la marca 2.
- 5.- Obtener el valor de la constante con la siguiente ecuación (1).

Medición de la viscosidad de un líquido comercial

- 1.- Seleccionar el material de referencia (en la práctica se usará agua). Llenar el viscosímetro hasta la marca M_1 de la figura 4.
- 2.- Fijar el viscosímetro en un soporte, medir la temperatura ambiental.
- 3.- Hacer 5 repeticiones.
- 4.- Tomar el tiempo requerido para que el agua fluya de la marca M_1 a la marca M_2 .
- 5.- Llenar el viscosímetro con el jugo analizar hasta la marca M_1 de la figura 4.
- 6.- Fijar nuevamente el viscosímetro en el soporte y medir la temperatura ambiental .
- 7.- Tomar el tiempo requerido para que el agua fluya de la marca 1 a la marca 2.
- 8.- Hacer 5 repeticiones.

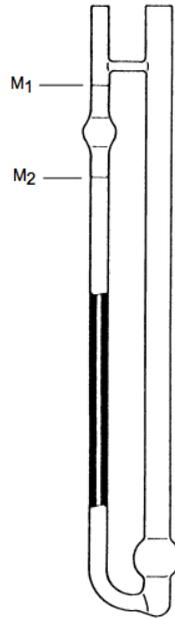


Figura 4.- Viscosímetro de Ostwald

□ CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es la diferencia entre un fluido newtoniano y el no newtoniano?
2. ¿Qué da la trazabilidad en la medición realizada?
3. ¿Cómo expresarías la incertidumbre de la medición de las muestras de prueba que mediste?
- 4.- ¿Qué información proporcionan las constantes C y F de los viscosímetros obtenidas en la calibración?
- 5.- ¿Cómo puede obtenerse el valor de la viscosidad usando las constantes?

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ohanian O., Markert J.T. Física para Ingeniería y Ciencias, Ed. McGraw-Hill, 2009.
- [2] Guía sobre la calificación de equipo de instrumentos analíticos. DI-2-PTC-620-RAT-001. Marzo de 2004. CENAM, El Marqués, Qro. México.
- [3] Patrón Nacional de Viscosidad Cinemática CNM-PNM-09, Centro Nacional de Metrología, El Marqués, Qro. México.

[4] Guía genérica para la elaboración de guías técnicas en mediciones físicas, Octubre 2003. CENAM, El Marqués, Qro. México.

[5] Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de pH / Abril 2008, revisión 01

[6] Schmid, W. A., Lazos, M.R.J., Trujillo J. S. Incertidumbre en la calibración de viscosímetros capilares. Julio 2000. El Marqués, Qro. México.

[7] NMX-CH-140-IMNC-2002 Guía para la expresión de la incertidumbre de las mediciones; equivalente al documento Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.

[8] W. Schmid, R. Lazos, Guía para estimar la incertidumbre de la medición, www.cenam.org/2000.

[9] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Supplement 1. Numerical Methods for the Propagation of Distributions. Preparado por miembros de JCGM/WG1/SC1, Diciembre 2002.

ANEXO

Apéndice I: Conocimientos previos

Viscosidad dinámica: es la propiedad de los fluidos que se caracteriza por su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas. Sus unidades son: $Pa \cdot s$

Viscosidad cinemática: es el cociente entre viscosidad dinámica y densidad. Sus unidades son: $m^2 s^{-1}$

CEIMA: Calificación del equipo de instrumentos analíticos

CI : Calificación de instalación

CO: Calificación de operación

Principio del método. El instrumento está formado por ampollas y bulbo de vidrio en sus partes externas hay dos marcas que delimita cierto volumen, el líquido fluye debido a la gravedad y responde a la Ley de Hagen-Poiseuille y la corrección de Hagenbach

Los equipos para medir la viscosidad se llaman viscosímetros y existen de varios tipos, en esta práctica se utilizará un viscosímetro rotacional, este tipo de equipos basan su funcionamiento en que la fuerza requerida para rotar un cuerpo inmerso en el fluido puede indicar la viscosidad de este. Este tipo de viscosímetros son útiles en las mediciones de fluidos newtonianos, estos son aquellos de los cuales su viscosidad es la misma a condiciones de temperatura y presión establecidas, es decir, es constante como el agua o

la orina. Por otra parte, se encuentran los fluidos no newtonianos que con características contrarias a los newtonianos como la sangre o el humor vítreo.

La calibración del viscosímetro consiste en obtener el valor F, este valor es una relación entre la viscosidad dinámica de referencia y la viscosidad dinámica de la lectura del instrumento. F es una constante entre el husillo y la velocidad del viscosímetro seleccionada. La ecuación 1 indica la relación. La constante F obtenida tiene asociada una incertidumbre.

$$F = \frac{\eta_R}{L_R} \quad (1)$$

Dónde:

L_R es la lectura de viscosidad dinámica.

F es la constante para cada combinación aguja/velocidad de rotación de la muestra en el recipiente.

η_R es la viscosidad dinámica de referencia en Pa s

La calibración de los viscosímetros capilares consiste en determinar la constante C (mm^2/s^2), calculada a partir de los resultados de medición de los tiempos de flujo de agua bidestilada a 20 °C.

$$C = \frac{v_{MRC} - v_{MRC}(U_R)(\Delta T)}{t_R} \quad (2)$$

C = constante del viscosímetro. [$\text{mm}^2 \text{s}^{-3}$]

v_{MRC} = viscosidad del material de referencia. [$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$]

U_R = Coeficiente de temperatura de la viscosidad del líquido de referencia. [K^{-1}]

ΔT = Diferencia entre la temperatura durante la calibración y la temperatura de referencia, en K

t_R = tiempo de flujo del líquido de referencia. [s]

La ecuación para medir la viscosidad de un líquido problema:

$$\eta_m = \frac{\eta_{MR} \rho_m t_m}{t_{MR} \rho_{MR}} \quad (3)$$

Donde:

η_m = viscosidad de la muestra [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

η_{MR} = viscosidad del material de referencia [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

ρ_m = densidad de la muestra [kgm^{-3}]

t_{MR} = tiempo que recorre el material de referencia, del punto M_1 al punto M_2 .

t_m = tiempo que recorre la muestra del punto M_1 al punto M_2

ρ_{MR} = densidad del material de referencia

Apéndice II: Preparación de reactivos

La práctica no incluye preparación de reactivos

Apéndice III: Disposición de residuos

El MRC usado se recupera en frascos de recuperación no se mezcla con el frasco de origen.

PRÁCTICA 10
MEDIDA DE DENSIDAD USANDO UN PICNÓMETRO

OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

1. Determinar con trazabilidad y estimar su incertidumbre una propiedad intensiva: *la densidad en líquidos*.
2. Determinar experimentalmente la relación que tiene la *densidad* con la concentración en algunas disoluciones.

PROBLEMA

¿Existe variación en la incertidumbre de la medición de la densidad a diversas concentraciones de sacarosa?

REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

Sacarosa	Agua destilada
----------	----------------

EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Balanza analítica (calibrada)	Picnómetro (calibrado)
-------------------------------	------------------------

Material por equipo

Pipeta volumétrica 5.0 mL	1	Matraz volumétrico de 25.0 mL (con informe de calibración).	1
Pipeta volumétrica de 2.0 mL (con informe de calibración).	1	Pipeta volumétrica de 1.0 mL (con informe de calibración).	1
pipeta volumétrica de 3.0 mL (con informe de calibración).	1	Celdas (cubetas) de plástico con tapa	2
Pipeta volumétrica de 4.0 mL (con informe de calibración).	1	Matraces volumétricos de 10.0 mL (con informe de calibración).	2
Pipeta volumétrica de 5.0 mL (con informe de calibración).	1	Tela, preferentemente libre de grasa y que no deje pelusa.	

DESARROLLO EXPERIMENTAL

PARTE 1. Calibración de los instrumentos:

Calibración de la balanza de trabajo (Práctica realizada en otra sesión del curso de Metrología).

Revisión documental de la calibración del picnómetro a usar (Si se cuenta con un informe de calibración).

PARTE 2. Determinación de la *densidad relativa* con el picnómetro.

Preparar cinco disoluciones molares de sacarosa en volúmenes suficientes para usar (**Principles of General Chemistry**, Second Edition, Martin S. Silberberg, p. 98-99), dependiendo del volumen definido del picnómetro de trabajo. Las concentraciones son: 1 mol/L, 0.5 mol/L, 0.3 mol/L, 0.2 mol/L y 0.1 mol/L y mantenerlas en un lugar fresco (se requiere el uso de guantes durante toda la práctica).

Tener aparte un recipiente con agua destilada y, si es posible, medir la temperatura del agua de trabajo, con un termómetro de líquido en vidrio.

Realizar las mediciones de *densidad* con el picnómetro seco, a una temperatura de 20°C (si es necesario tener un baño de hielo y/o un baño maría, para tener la temperatura deseada).

Contar con la balanza de trabajo calibrada y nivelada, además encendida previamente (mínimo 30 min).

Medir primero la masa del picnómetro con todos sus aditamentos, seco y sin carga (m_0).

Realizar la medición tres veces para trabajar con valores promedio, a la temperatura establecida (se trabaja con los resultados de medición promedio).

Mantener la muestra en un baño de hielo y/o baño maría (de acuerdo con la época del año), al tener cercana la temperatura de prueba, llenar con una jeringa o una pipeta el picnómetro con la primera disolución de prueba sin formación de burbujas. Debe llenarse la parte superior esmerilada hasta un tercio aproximadamente, introducir cuidadosamente el termómetro y orientarlo hacia el cuerpo de acuerdo con la marca señalada en el picnómetro. Al hacerlo, el tubo del capilar se llena y el líquido de prueba desplazado se desborda. Limpiar con un paño de celulosa la superficie del tapón o bien la del capilar lateral, así como la superficie exterior del picnómetro, todo con cuidado, evitando una manipulación excesiva del instrumento, para evitar cambios de temperatura que produce el calor de las manos del analista.

- Nota 1: No se debe absorber con el paño agua del capilar. El líquido del ensayo debe encontrarse exactamente a la altura del borde superior del capilar del picnómetro.
- Nota 2: Repetir el procedimiento de medición la lectura del picnómetro con muestra, tres veces, quitando el tapón al picnómetro y sin vaciarlo completamente, volver a llenar, evitando burbujas, secar bien, verificar que se mantenga constante la temperatura y volver a medir la masa, Calcular el valor promedio de las tres mediciones de masa (m_m), asegurar que no cambie la temperatura de medición, durante todo el desarrollo del procedimiento.

- Nota 3: Empezar las mediciones de las disoluciones preparadas, con la concentración más baja y continuar hasta la más alta, con el fin de mantener la integridad de las concentraciones de prueba. Enjuague con poca solución antes de cada cambio de concentración, repitiendo en cada medición de masa lo indicado en este punto.

Llenar el picnómetro con agua destilada, enjuagar varias veces y llenarlo como se indica en el punto anterior, con los detalles señalados, realizar tres mediciones y obtener un promedio (m_a), cuidar no cambie la temperatura de trabajo.

Calcular el valor de la *densidad relativa* de cada una de las disoluciones, a través de los siguientes modelos matemáticos.

Si:

$$\rho_{Rel} = \frac{\rho_m}{\rho_a} \quad (2)$$

Entonces:

$$\rho_{Rel} = \frac{m_m - m_0}{m_a - m_0} \quad (3)$$

Tratamiento de datos experimentales.

Elaborar las tablas que corresponden a cada etapa de la práctica: la revisión de la calibración de los instrumentos, sus características metrológicas y la incertidumbre asociada a cada uno. Es importante considerar que la determinación de densidad se debe realizar y calcular a la misma temperatura en la que se calibró el picnómetro y por tanto en la que se calculó la densidad del agua, por ser una propiedad que se informa a una temperatura específica.

Construir la tabla correspondiente de las densidades de las muestras.

Construir una tabla final donde se informe la densidad de cada concentración y la estimación de incertidumbre.

Además de tener toda la información obtenida en la bitácora de trabajo, se elaborará un informe final, que contendrá lo indicado por el profesor/a de la asignatura.

CUESTIONARIO

Contestar las siguientes preguntas:

1. ¿Qué relación tiene la concentración con la densidad en esta práctica?
2. Investigar ¿Qué diferencia existe entre densidad absoluta, densidad relativa y peso específico?
3. ¿Qué otros métodos experimentales existen para determinar densidad? Señala los que aplican a sólidos, líquidos y gases.
4. ¿Por qué consideras que es importante la determinación de densidad? Además de las expresadas en los antecedentes. ¿Qué otras pudiste investigar durante el desarrollo de esta práctica o por experiencia previa?
- 5.- ¿cuál es el patrón nacional de densidad?
- 6.- ¿Cómo se logra la trazabilidad en medidas de densidad?
- 7.- ¿Qué material de referencia pudiera usarse para cumplir con la trazabilidad?

Nota: expresa o escribe las respuestas en la bitácora para incluirlas en el informe.

□ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ohanian O., Markert J.T. Física para Ingeniería y Ciencias, Ed McGraw-Hill, 2009.
- [2] Hewitt P.G. Física Conceptual, Física Conceptual, Primera Edición, Addison Wesley Longman, México 1999.
- [3] Kirkpatrick L.D., Física una mirada al mundo, Sexta Edición, Cengage Learning, México 2010.
- [4] Blaubrand, Aparatos volumétricos y picnómetros. Instrucciones de calibrado (SOP), Septiembre 2013.
- [5] Guía Técnica sobre Trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico CENAM, ema. México 2009

ANEXO

Apéndice I: Conocimientos previos

La *densidad* es una propiedad de la materia, en su estado sólido, líquido y gaseoso, representa la medida del grado de compactación de un material, es decir nos indica cuánto

material se encuentra contenido en un espacio determinado; es la cantidad de masa por unidad de volumen, se expresa con la letra griega ρ (ρ):

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad (1)$$

La *densidad* se expresa en unidades de kilogramo por metro cúbico (kg/m^3), aunque también se puede expresar en g/cm^3 o en g/mL para líquidos; para los gases cuyas densidades son muy bajas, se emplea la unidad de gramos por litro (g/L).

Un *picnómetro* es un instrumento sencillo utilizado para medir con precisión la densidad de líquidos. Su característica principal es la de mantener un volumen fijo al colocar un líquido en su interior. Se usa muy frecuentemente para comparar las densidades de dos líquidos, con el picnómetro midiendo cada líquido por separado y comparando sus masas. Es práctica común comparar la *densidad* de un líquido respecto a la *densidad* del agua a una temperatura determinada, por lo que, al dividir la masa de un líquido contenida en el *picnómetro* respecto de la masa correspondiente de agua, se obtiene la *densidad relativa* del líquido a la temperatura de medición.

Apéndice II: Preparación de reactivos

1.-Preparar soluciones: 1 mol/L, 0.5 mol/L, 0.3 mol/L, 0.2 mol/L y 0.1 mol/L

Para 1 mol/L pesar 342 g/mol y llevarlo a un litro en un matraz aforado

Para 0.5 mol/L se requiere 171 g

Para 0.3 se requiere 102.6 g

Ahora, 0,2 moles de Sacarosa/litro x 342 g/mol de Sacarosa = 68,4 g

Para realizar un litro de disolución de sacarosa a 0,2 molar necesitarás 68,4 g de sacarosa.

Para 0.1 se requiere 34.2

Puede partirse de una solución concentrada y posteriormente hacer las diluciones correspondientes.

2.-Solución ácido clorhídrico (HCl) 1N: Para 1 L de solución, adicionar 83 mL de HCl concentrado en un matraz aforado y aforar con agua destilada.

Apéndice III: Disposición de residuos

Se genera soluciones de sacarosa y solución de HCl, para eliminar por el drenaje deben diluirse. La solución ácida debe neutralizarse con bicarbonato previamente en frío.

PRÁCTICA 11

INCERTIDUMBRE EN LAS DETERMINACIONES DE pH

□ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

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

□ PROBLEMA

¿Cuál es el valor de pH y la incertidumbre de una disolución con trazabilidad y controles metrológicos?

□ REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

Disoluciones buffer a diferentes valores de pH. 2, 7 y 9. Deben ser materiales de referencia certificados (MRC) Muestra problema (ácido cítrico 0.05 mol L ⁻¹). Agua destilada Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)*	Hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M*
Ácido clorhídrico (HCl) 1N	Metanol (MeOH)

□ EQUIPO (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Medidor de pH	Agitador imantado
Termómetro de líquido en vidrio	Vasos de precipitados.
Parrilla eléctrica con agitador magnético	

Material por equipo

Pipeta volumétrica 5 mL	4	Bureta 50 mL	1
Tubo de ensaye 13x100	8	Matraz Erlenmeyer 250 mL	4

□ 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.

□ **CUESTIONARIO**

- 1.-Cuál es el mensurando de esta práctica?
- 2.- ¿Cuál es el principio de la medición del pH?
- 3.- Menciona dos actividades donde sea crítica la medición de pH, evita utilizar ejemplos de los Antecedentes.
- 4.- De acuerdo con 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.- Menciona algunos ejemplos de materiales de referencia para mediciones analíticas.
- 8.- Revisar en el Anexo 2 de la Guía del 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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 Para la calibración de medidor de pH digitales. Centro
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
- 6.-Daniel C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, eighth ed., W.H. Freeman and

Apéndice I: Conocimientos previos

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 tiene 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, (P1 y P2), a la misma temperatura de la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, satisfaga la relación:

$$pH(P_1) < pH(X) < pH(P_2)$$

(1)

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

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

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⁺):

$$pH = - \log a_{H^+}$$

(2)

El mensurando corresponde al valor de pH.

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 P1 y P2.
- 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:

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

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

Apéndice II: Preparación de reactivos

Solución ácido clorhídrico (HCl) 1N: Para 1 L de solución, adicionar 83 mL de HCl [concentrado] en un matraz aforado y aforar con agua destilada.

Apéndice III: Disposición de residuos

Indicar en la sección del desarrollo experimental los residuos que se generan en la práctica correspondiente, así como la forma en la que se dispondrán; se deberá indicar la composición de cada residuo

PRÁCTICA 12

INCERTIDUMBRE EN MEDICIONES QUE EMPLEAN LA TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-VISIBLE.

□ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

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.

□ PROBLEMA

¿Cómo se traza y cómo se estima la incertidumbre en una medición obtenida a través de una curva de calibración?

□ REACTIVOS

Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	Disolución de concentración desconocida de [Cu(NH ₃) ₆] ²⁺
Sulfato de cobre (II).	Agua destilada

- EQUIPO** (enlistar en la tabla los equipos que se emplearán en la práctica)

Espectrofotómetro UV-Vis (Vernier SpectroVis Plus Spectrophotometer).	Laptop (Mac OS, Windows).
Balanza analítica	Programa Logger Pro (versión 3.10.2).

Material por equipo

Pipeta volumétrica 5 mL	1	Matraz volumétrico de 25 mL (con informe de calibración).	1
Pipeta volumétrica de 2.0 mL (con informe de calibración).	1	Pipeta volumétrica de 1.0 mL (con informe de calibración).	1
Pipeta volumétrica de 3.0 mL (con informe de calibración).	1	Celdas (cubetas) de plástico con tapa.	2
Pipeta volumétrica de 4.0 mL (con informe de calibración).	1	Matraces volumétricos de 10 mL (con informe de calibración).	2
Pipeta volumétrica de 5.0 mL (con informe de calibración).	1	Tela, preferentemente libre de grasa y que no deje pelusa.	

- 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.Preparar las disoluciones para la curva de calibración.
- 4.Preparar el blanco.
- 5.Prepare una muestra de concentración desconocida a la cual se denominará "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.

- CUESTIONARIO**

- ¿Cuál es la concentración molar de la disolución desconocida de Sulfato de Cobre (II) y su incertidumbre?
- ¿Cuál es el esquema de la trazabilidad de la determinación y de cada uno de los instrumentos usados?
- ¿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.

□ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 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.

ANEXO

Apéndice I: Conocimientos previos

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:

$$Y = b + mX \tag{1}$$

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:

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

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

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

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).

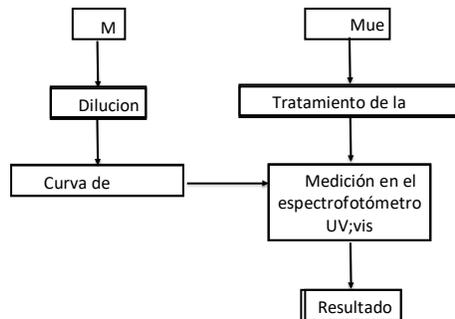


Fig. 1. Diagrama de bloques para una medición realizada con un espectrofotómetro UV-vis

2.3 Estimación de la Incertidumbre

De acuerdo con 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, $u(f_c)$.

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

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:

$$u_i = \frac{S}{B_i} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \underline{C})^2}{S_{XX}}} \quad (9)$$

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.

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:

$$A_j = B_0 + B_1C + e_j$$

(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 = 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:

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

(11)

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

(12)

Incertidumbre del MRC, u(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 está 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.

$$u_{MRC} = \frac{U}{k}$$

(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.

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

n = número de repeticiones del blanco

Incertidumbre del factor de dilución, $u(fd)$

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 está dado por:

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

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

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

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:

Incertidumbre del informe de calibración (u_{IC}), se obtiene a partir de:

$$u_{IC} = \frac{U}{k} \quad (18)$$

Donde:

U = incertidumbre expandida

k = factor de cobertura.

Incertidumbre de la repetibilidad (u_R), 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.

$$u_R = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

Incertidumbre por resolución.

$$u_{resolución} = \frac{dm}{2\sqrt{6}} \quad (20)$$

Donde:

dm = división mínima

Incertidumbre de la temperatura (u_T). 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. La incertidumbre dependerá de esa diferencia de temperaturas.

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

(21)

Donde:

α = coeficiente de expansión del volumen de agua

$\alpha = 0.00021 \text{ mL}/^\circ\text{C}$

V = volumen de la pipeta

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,

$$f_c = \frac{C_{MRC}}{\underline{C_{exp}}}$$

(22)

Donde:

f_c = factor de corrección

C_{MRC} = concentración del material de referencia certificado(MRC)

C_{exp} = promedio de los valores obtenidos de forma experimental con el MRC

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

$$u_{f_c} = \sqrt{\left(\frac{\partial f_c}{\partial C_{MRC}} \cdot u_{C_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_c}{\partial C_{exp}} \cdot u_{C_{exp}}\right)^2} \quad (23)$$

Los coeficientes de sensibilidad corresponden:

$$\frac{\partial f_c}{\partial C_{MRC}} = \frac{1}{C_{exp}} \quad (24)$$

$$\frac{\partial f_c}{\partial C_{exp}} = -\frac{C_{MRC}}{C_{exp}^2} \quad (25)$$

$u_{C_{MRC}}$ = incertidumbre del material de referencia

$$u_{C_{exp}} = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (26)$$

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 está 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.

Apéndice II: Preparación de reactivos

Preparar 25 mL de disolución de sulfato de cobre (II) 0.04 mol L⁻¹.

Preparar 5 mL de una disolución 1:1 de NH₄OH.

Para la preparación de las disoluciones de la curva de calibración, colocar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH₄OH 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 H₂O destilada cada matraz volumétrico

Para la preparación del blanco, tomar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH₄OH y colocarla en un matraz volumétrico de 10 mL y aforar con H₂O destilada.

Apéndice III: Disposición de residuos

Indicar en la sección del desarrollo experimental los residuos que se generan en la práctica correspondiente, así como la forma en la que se dispondrán; se deberá indicar la composición de cada residuo

V.- Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química

Los estudiantes deberán cumplir con este reglamento: <https://tinyurl.com/2p958v6y>

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de Física y Química Teórica

Los estudiantes deberán conocer y cumplir con este reglamento: <https://tinyurl.com/4ys962ne>