

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

COMPENDIO DE PRÁCTICAS
LABORATORIO DE METROLOGÍA NORMALIZACIÓN Y CALIDAD
CLAVE 1651

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

María de los Angeles Olvera Treviño

Tonantzin Ramírez

Raúl Ortega

Filiberto Rivera

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Presentación | 3 |
| Práctica 1 Seguridad y riesgo | 6 |
| Práctica 2 Un lenguaje internacional en las medidas | 13 |
| Práctica 3 Trazabilidad Metrologica a patrones de magnitudes del S.I. | 21 |
| Práctica 4 Desarrollo de materiales de referencia | 33 |
| Práctica 5 Metrología Dimensional Mediciones de Longitud y de Ángulo | 43 |
| Práctica 6 Controles Metroológicos en la determinación de la densidad de un Polímero | 47 |
| Práctica 7 Calibración y calificación de un espectrofotometro UV-Vis | 53 |
| Práctica 8 Calibración de un instrumento usando curva de calibracion | 60 |
| Práctica 9 Análisis Térmico | 73 |
| Práctica 10 Evaluación del desempeño. Ensayo de aptitud | 78 |

PRESENTACIÓN

La Metrología para su estudio se divide en varias áreas, una de ellas es en Ciencia e Ingeniería de Materiales, esta área entre sus objetivos; es garantizar y promover la excelencia en la Ciencia de la Medición, con el fin de permitir el descubrimiento y desarrollo de materiales de próxima generación, así como para demostrar la calidad de los productos. El descubrimiento y desarrollo de materiales con nuevas propiedades y funciones han llevado a importantes avances tecnológicos. Por ejemplo, los estudios del silicio han permitido tener computadoras ultrapotátiles y poder trabajar con ellas a lo largo del día. Esta área también se preocupa por desarrollar estándares, datos necesarios para respaldar el diseño, la fabricación y la utilización de materiales. Las medidas exactas y con precisión permiten crear productos innovadores que resuelvan problemas en diferentes áreas, como la medicina, la farmacia, la electrónica, el área de la construcción, la automotriz, entre otras.

Las áreas más estudiadas de la Metrología en Ciencia e Ingeniería de Materiales es 7 grandes grupos: Materiales nanoestructurados funcionales, polímeros, materiales con rendimiento mecánico, flujos complejos, materiales con propiedades termodinámicas, materiales biomoleculares,

Las principales actividades de la metrología en la medición de materiales se resumen en 5 tipos de análisis; análisis molecular estructural, análisis cristalino estructural, análisis de superficie, análisis térmico y análisis elemental. De manera específica en materia de mediciones pueden listarse las siguientes actividades:

- a) Mediciones para la determinación de la composición, estructura y propiedades de materiales.
- b) Materiales de referencia estándar.
- c) Datos de referencia científicos.
- d) Normas
- e) Métodos para validar los métodos existentes y permitir la realización de nuevas tecnologías.
- f) Instrumentación.
- g) Métodos, modelos de medición especiales.
- h) Software de última generación para medir materiales con precisión y exactitud en una gran variedad de escalas de longitud y tiempo.
- i) Investigación básica de la ciencia de la medición para respaldar las capacidades básicas y apoyar la innovación.

De acuerdo a las experiencias técnicas la ciencia de la medición de materiales se puede dividir en 6 áreas específicas:

- 1.- Arreglos atómico y relaciones estructura-propiedad.
- 2.- Propiedades físicas, químicas, biológicas y mecánicas.
- 3.- Dispersión y espectroscopia de rayos X.
- 4.- Materiales y metrología para seguridad, vigilancia y forense.
- 5.- Informática e inteligencia artificial para el diseño de materiales.
- 6.- Nanometrología.

Los instrumentos analíticos para el desarrollo, entendimiento y estudio de nuevos materiales esenciales nos permite tener excelencia en las mediciones y cumplir con la evaluación de la conformidad, por ello se requieren controles metrologicos que lo permitan. Los instrumentos esenciales se enumeran a continuación.

- 1.- Microscopio electrónico de transmisión.
- 2.- Microscopio electrónico de barrido.
- 3.- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.
- 4.- Microscopia de sonda de barrido.
- 5.- Espectrometro de resonancia magnética nuclear.
- 6.- Espectrómetro de masas.
- 7.- Espectrómetro de infrarrojo.
- 8.- Espectrómetro Raman.
- 9.- Espectrometro de resonancia de spin de electrones.
- 10.- Difractómetro de rayos X.
- 11.- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X.
- 12.- Espectroscopía de emisión óptica de descarga de luminiscente
- 13.- Análisis térmico a través de DSC, TGA y TMA.
- 14.- Sistemas de medición de propiedades magnéticas.

Para tener confiabilidad en las mediciones y puedan estas compararse con mediciones hechas en otro lugar y en otro tiempo, la norma 17025 de la ISO entre otras cosas, exige una serie de requisitos de control metroológico en el trabajo de los analistas, en el método de medida, en los instrumentos, en el muestreo, en el manejo del "item", en el efecto de las condiciones ambientales en el momento de la medición, en el mantenimiento de la trazabilidad y en la evaluación de un parámetro final que mide de manera cuantitativa la calidad del resultado, la incertidumbre de medición.

La metrología tiene un papel importante en la infraestructura de la calidad, es la base de la normatividad y de la evaluación de la conformidad; esta última formada por los procesos de inspección, acreditación y certificación.

Es imposible cubrir todos estos temas en un solo curso; este manual solo es introductorio en la Metrología en Ciencia e Ingeniería de Materiales, colocándose en el análisis elemental de propiedades físicas, químicas y biológicas así como esquemas introductorios en la preparación de materiales de referencia.

PRÁCTICA 1 SEGURIDAD Y RIESGO.

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- 1.- Aplicar los reglamentos de higiene y seguridad de la facultad de química y de los laboratorios de metrología.
- 2.- Conocer los terminos de correccion y accion correctiva.
- 3.- Conocer el concepto de gestión de riesgos.

➤ PROBLEMA

¿Cuáles son las acciones correctivas y los riesgos en el laboratorio con respecto a las medidas de seguridad?

➤ REACTIVOS

(no se usarán reactivos)

➤ EQUIPO

| | |
|------------------|--|
| Una fuente poder | |
|------------------|--|

Material por equipo

| | | | |
|----------------------|---|--|--|
| Fuente poder CC y CA | 1 | | |
|----------------------|---|--|--|

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.- Uso de reglamentos.

Consulta el reglamento general de seguridad e higiene de la Facultad de Química y el reglamento de los laboratorios de Física. Con base en estos reglamentos da una sugerencia de solución para las situaciones que se presentan en la tabla 1.

Tabla 1 Criterio para toma de decisiones en Reglamentos.

| Situación | Recomendación | Reglamento | Artículo |
|--|---------------|------------|----------|
| Se quiere trabajar en el laboratorio en un momento diferente al de la practica | | | |
| Se encuentra a un profesor y a un alumno sin bata. | | | |
| Un alumno intenta usar un equipo, "con prueba y error" | | | |
| Si un equipo se sobrecalienta | | | |
| Un profesor fuma en el laboratorio | | | |
| Una alumna se presenta al laboratorio usando huaraches | | | |
| Se detecta un cable roto en uno de los equipos | | | |
| Se detecta un bote de basura en la puerta de acceso que es la misma de salida | | | |
| Se detecta fuga de agua en el momento de trabajar con equipo eléctrico y se encuentran pisos mojados | | | |
| Un alumno lleva cabello largo y suelto cuando se trabaja con el riel de aire | | | |

2.- Correcciones y acciones correctivas.

2.1-Identifica que puntos, de los reglamentos de seguridad e higiene, tanto de la facultad como el de los laboratorios de física, se cumplen en el laboratorio de Metrología.

2.2.-Solicita una fuente poder de corriente alterna y de corriende directa y observa los cables y las condiciones de la fuente.

De los hallazgos propón en la tabla 2 la corrección y una acción correctiva para cada hallazgo.

Tabla 2 Correcciones y acciones correctivas.

| Hallazgo (No conformidad u observación) | Punto del reglamento que no se cumple. | Corrección | Acción correctiva |
|---|--|------------|-------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

3.- Identificación del riesgo.

De acuerdo a las características de los laboratorios de Metrología y de las actividades experimentales, identifica los posibles riesgos a la seguridad que pueden impactar al trabajo en el laboratorio, evalúa con un valor numérico el riesgo, explica el criterio de evaluación. Dale un tratamiento adecuado de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla 3 Identificación del riesgo.

| Riesgo | Evaluación (valoración) | Eliminar | Mitigar | Transferir |
|--------|-----------------------------|----------|---------|------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1.- Reglamento de seguridad e Higiene de la Facultad de Química
- 2.- Reglamento de Seguridad e Higiene de los Laboratorios de Física
- 3.- ISO 31000 Risk Management
- 4.- NMX-SAST-31000-IMNC-2011 Gestion del Riesgo. Directrices
- 5.- ISO 9001 Quality Management Systems. Requirements

ANEXO

I.- Conocimientos previos

Medidas de seguridad: A las medidas de seguridad se le pueden clasificar en tres campos fundamentales; medidas de seguridad para el experimentador, medidas de seguridad para los equipos e instrumentos y calidad; este último rubro se refiere a las buenas prácticas de laboratorio. Las medidas de seguridad se reúnen en un compendio.

Hallazgos: Un hallazgo es definido así cuando se descubre un incumplimiento, el hallazgo puede ser muy crítico o solamente es una sugerencia para mejorar. Cuando el hallazgo tiene un fuerte impacto debido al incumplimiento, entonces corresponde a una no conformidad. Cuando el hallazgo no tiene impacto, pero puede ser una oportunidad de mejora se denomina observación.

No conformidad: Las buenas prácticas de laboratorio incluye aspectos administrativos, de gestión, de capacitación de personal, de instalaciones, manejo de equipo y control estricto en los instrumentos, donde están presentes procesos de calibración, verificaciones intermedias, con una fuerte participación de la Metrología y esquemas internacionales que se basan en leyes, normas y reglamentos los cuáles se tienen que cumplir. Cuando un punto de la norma, reglamento o recomendación no se cumple o cuando se detectan fallos o resultados no deseados, se denomina no conformidad. De acuerdo a la definición de ISO 9000 una no conformidad es la no satisfacción de requisitos.

Correcciones: Cuando se identifican fallos e incumplimiento, se investigan las causa y se corrigen. Una no conformidad es un no cumplimiento, ese no cumplimiento debe corregirse, deben hacerse actividades que corrijan el no cumplimiento.

Acciones correctivas: La no conformidad no nada mas debe ser corregida sino que la organización debe asegurarse que no vuelva a ocurrir y para ello se propone una acción correctiva. Las acciones correctivas son acciones tomadas para prevenir su repetición.

Riesgo:

Existen circunstancias, sucesos o eventos adversos que impiden el normal desarrollo de las actividades con grandes repercusiones. A esto se le denomina riesgo. Un riesgo es un término muy amplio que esta asociado a las actividades de la organización. Existen diferentes tipos de riesgos: políticos, económicos, a la seguridad, tecnológicos, ambientales, legales. Los riesgos estan asociados a las actividades y generalmente son complejos y no tienen una solución inmediata. Los riesgos entorpecen, obstaculizan, dificultan o postergan los procesos. Por lo anterior es necesario gestionar los riesgos y recibir un tratamiento.

Gestión de riesgos:

Corresponde al proceso de identificar, analizar y cuantificar las probabilidades de la ocurrencia de riesgos, así como las acciones para darle un tratamiento a ese riesgo. La gestión del riesgo consiste en 4 actividades principales.

1.- Definir un alcance, criterios y contexto. En este guión experimental el alcance es los riesgos a la seguridad en un laboratorio de metrología en química de materiales.

2.-Evaluación del riesgo. Una vez identificado es necesario llevar a cabo el análisis y la valoración. Para la evaluación del riesgo se recomienda que se consideren estas preguntas:

¿ A qué área afecta?

¿En que punto del trabajo afecta?

¿ Cómo afecta?

¿ Qué efectos tiene?

¿Qué margen de maniobra otorga?

¿ Qué grado de complejidad requieren sus soluciones?

¿Qué consecuencias implicará el no afrontarla?

3.- Valoración.

El riesgo debe ser valorado, la valoración debe considerarse ponderada y priorizada, con el fin de clasificar los riesgos. El análisis dependerá de la información disponible sobre el riesgo y su origen. El objetivo es preverlo. Una forma puede ser diseñando escalas en dos valoraciones; probabilidad e impacto. La valoración de la probabilidad puede ser cualitativa indicando niveles: alta probabilidad, media o baja. Y en el caso del impacto también valorarlo como alto impacto, medio impacto o bajo impacto. Una escala cuantitativa es definiendo un valor numérico, un ejemplo:

Probabilidad (P): Posibilidad expresada entre 0 y 10.

| | |
|-------|--|
| 0 | Es la imposibilidad de que ocurra. |
| 1 y 2 | Es muy poco probable de que ocurra. |
| 3 y 4 | Es poco probable de que ocurra. |
| 5,6 | Es probable de que ocurra. |
| 7 y 8 | Es muy probable de que ocurra. |
| 9 | Tiene una probabilidad muy alta de que ocurra. |
| 10 | La certeza absoluta de que va ocurrir. |

Impacto (I):

El impacto que tiene en la actividad también puede ser expresado entre 0 y 10:

| | |
|-------|---|
| 0 | Es nulo el impacto. |
| 1 y 2 | No hay efectos negativos. |
| 3 y 4 | Hay pequeñas perturbaciones. |
| 5,6 | Hay perturbaciones considerables. |
| 7,8 | Las perturbaciones son importantes. |
| 9 | Las perturbaciones son muy importantes. |

10 El efecto es totalmente adverso.

El % de riesgo es evaluado considerando 20 puntos, 10 puntos de probabilidad y 10 puntos de impacto teniendo el siguiente modelo matemático.

$$\% \text{ Riesgo} = \frac{(P+I)}{20} (100) \quad (1)$$

Criterio:

| | |
|---------------------|---------------|
| Igual o menor a 50% | Riesgo bajo. |
| Entre 50% y 90% | Riesgo medio. |
| Mayor o igual 90% | Riesgo alto. |

3.- Tratamiento del riesgo. Un tratamiento consiste en proponer una actividad que elimine el riesgo, si no es posible eliminarlo entonces pensar en una actividad que mitige el riesgo. Si no esta en nuestras manos eliminarlo, ni mitigarlo entonces se pide ayuda y puede transferirlo a otra organización que pueda tratarlo o a otro departamento de la organización.

II.- Cuestionario

- 1.- Si se considera el hecho de que ocurra un temblor de mas de 6 grados una probabilidad de 4 y un impacto de 10 ¿cómo clasificaría el riesgo?: bajo, medio o alto. Evidencie su respuesta.
- 2.- Proponga un tratamiento al riesgo de romper un tubo de vidrio al querer introducirlo en un orificio.
- 3.- Proponga una acción correctiva y una corrección el hecho de encontrar que el profesor o algún compañero esta fumando en el laboratorio.
- 4.- Si encuentra un cable roto de uno de los instrumentos del laboratorio ¿cómo lo clasificaría como un riesgo o como una no conformidad?
- 5.- ¿A que se refiere el termino aceptación del riesgo?

PRÁCTICA 2
UN LENGUAJE INTERNACIONAL EN LAS MEDIDAS.
SELECCIÓN DE INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN.

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 1.-Reconocer el Vocabulario Metrológico (VIM).
- 2.-Interpretar las nuevas definiciones de los patrones de las Magnitudes básicas del SI
 Seleccionar instrumentos de acuerdo a sus características metrológicas.

➤ **PROBLEMA**

De 5 marcas diferentes de condones que se encuentran en el mercado ¿cuáles cumplen con 5 de las pruebas contempladas en la normatividad obligatoria?

➤ **REACTIVOS**

| | |
|----------------------------|--|
| Condones de varias marcas. | |
| | |
| | |

➤ **EQUIPO**

| | |
|---------------------------|---------------|
| Soporte para Ley de Hooke | Cinta métrica |
| Vernier | |
| Tornillo micrométrico | |

| | | | |
|---------------------------|---|---------------|---|
| Material por equipo | | | |
| Soporte para Ley de Hooke | 1 | Cinta métrica | 1 |
| Vernier | 1 | | |
| Tornillo micrométrico | 1 | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En esta actividad seleccionaremos los instrumentos adecuados, identificaremos el lenguaje metrológico y su interpretación en las mediciones para cumplir con los requisitos que marcan la NOM-016-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones sanitarias de los condones de hule látex.

La norma por ser una norma obligatoria se encuentra en el portal de la dirección general de normas, en normas obligatorias. Antes de iniciar la práctica localice la norma.

1.- Identifique en la NOM-016-SSA1-1993 las especificaciones sanitarias de los condones de hule látex de las pruebas que a continuación de enlistan y llene las tablas 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

Lista de pruebas:

- 1.1.- Defectos visibles.
- 1.2.- Detección de orificios y raspaduras.
- 1.3.- Longitud del condón.
- 1.4.- Determinación del ancho del condón.
- 1.5.- Determinación del espesor.

2.- Defina el mensurando para cada especificación.

3.- Identifique si es medida cualitativa o cuantitativa.

4.- Identifique el principio de los métodos de prueba.

5.- Seleccione los instrumentos para cada prueba considerando las tolerancias y especificaciones que marca la norma.

6.- Identifique las características (alcance, resolución, precisión, corrección, incertidumbre, división mínima, intervalo de trabajo y del intervalo identifique su amplitud) de los instrumentos seleccionados.

7.- Identifique de manera única los instrumentos seleccionados (marca, número de serie, número de inventario).

8.- Haga las 5 pruebas en varios condones de tres diferentes marcas.

9.- Identifique cual marca cumple con las especificaciones.

10.- Considerando los términos del vocabulario metrológico proponga un método para estimar la precisión, incertidumbre, repetibilidad, reproducibilidad de las pruebas seleccionadas.

Tratamiento de datos.

1.- Identificación de ensayos, mensurandos e instrumentos

De las pruebas seleccionadas complete las siguientes tablas

Tabla 1 Mensurando y Trazabilidad

| Prueba | Magnitud | Mensurando | Unidad | Trazabilidad | Tolerancia/ especificación |
|---|-----------------|-------------------|---------------|---------------------|---------------------------------------|
| Defectos visibles | | | | | |
| Detección de orificios y raspaduras | | | | | |
| Longitud del condón | | | | | |
| Determinación del ancho del condón | | | | | |
| Determinación del espesor. | | | | | |

Nota: La tolerancia y la especificación son las que considera la norma

Tabla 2 Principio y método de medida

| Prueba | Magnitud | Principio | Método | Incertidumbre | Precisión | Sesgo |
|---|-----------------|------------------|---------------|----------------------|------------------|--------------|
| Defectos visibles | | | | | | |
| | | | | | | |
| Detección de orificios y raspaduras | | | | | | |
| | | | | | | |
| Longitud del condón | | | | | | |
| | | | | | | |
| Determinación del ancho del condón | | | | | | |
| | | | | | | |
| Determinación del espesor. | | | | | | |

Nota: Identifique si es método cualitativo o cuantitativo. La incertidumbre corresponde a la que aporta el principio y el método puede encontrarlo en la norma o en bibliografía del método propuesto por la norma. La precisión puede informarla como una desviación estandar. Y el sesgo puede informarlo con un valor de referencia.

Llene las tablas 1,2,3,4,5,6 a medida que va obteniendo los datos.

Tabla 3.- Instrumentos seleccionados

| Prueba | Magnitud | Instrumento | Alcance | Resolución | División Mínima | Precisión | Corrección | Incertidumbre |
|-------------------------------------|----------|-------------|---------|------------|-----------------|-----------|------------|---------------|
| Defectos visibles | | | | | | | | |
| Detección de orificios y raspaduras | | | | | | | | |
| Longitud del condón | | | | | | | | |
| Determinación del ancho del condón | | | | | | | | |
| Determinación del espesor. | | | | | | | | |

Nota: La corrección e incertidumbre son proporcionadas por el informe de calibración si no se tiene informe entonces incluir el dato proporcionado por el proveedor en el manual de operación. La precisión puede informarla como una desviación estandar ya se que se encuentre en el manual de operación o que se obtenga por experimentación.

Tabla 4 Identificación de cada Instrumento seleccionado

| Instrumento | Magnitud | Marca | Modelo | Número de serie | Número de inventario | Intervalo de trabajo | Amplitud |
|-------------|----------|-------|--------|-----------------|----------------------|----------------------|----------|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

2.- Resultados de las pruebas

Tabla 5 Resultados de cada prueba

| “Item”: | | |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------|
| Prueba | Mensurando | Incertidumbre |
| Defectos visibles | | |
| Detección de orificios y raspaduras | | |
| Longitud del condón | | |
| Determinación del ancho del condón | | |
| Determinación del espesor. | | |

Nota: En el renglón de “item” coloque marca del condón que uso. Use una tabla para cada marca probada.

Tabla 6 Resultados de cumplimiento para cada marca

| Prueba | Marca 1 | Marca 2 | Marca 3 | Marca 4 | Marca 5 |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Defectos visibles | | | | | |
| Detección de orificios y raspaduras | | | | | |
| Longitud del condón | | | | | |
| Determinación del ancho del condón | | | | | |
| Determinación del espesor. | | | | | |

Nota: Indicar en cada cuadro si cumple o no cumple con la especificación de la norma.

3.- Cálculos

Incluya los calculos para la obtención de los mensurandos y su incertidumbre

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1.-JCGM 200:2012

Vocabulario Internacional de Metrología

2.-NOM-016-SSA1-1993

Norma oficial Mexicana. Especificaciones Sanitarias de los condones de Hule de Latex

ANEXO

I.- Conocimientos previos

La metrología como cualquier disciplina requiere del consenso sobre el significado de los términos relativos a las mediciones, requiere también del consenso sobre el significado de los términos que se utilizan en el desarrollo de las actividades inherentes a él. En todas las áreas de la Metrología es imprescindible unificar conceptos; ya que desafortunadamente y con frecuencia no hay entendimientos entre el operador del equipo, el supervisor, el inspector, el analista de control de calidad, el ingeniero de diseño, el físico, el biólogo o el químico, cada profesionista o investigador entienden algo diferente con términos tan simples como precisión o exactitud.

El lenguaje de las mediciones esta comprendido en un documento emitido por la oficina internacional de pesas y medidas (BIPM). Para la elaboración de este documento participaron varias organizaciones de diferentes áreas del conocimiento; BIPM, IEC, OIML, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP. Este documento comprende conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. El BIPM lo clasifica como un documento JCGM 200:2012 . El 2012 corresponde al año correspondiente a la versión. El documento consta de 5 capítulos: 1.- Magnitudes y Unidades 2.- Mediciones 3.- Dispositivos de Medida 4.- Propiedades de los dispositivos de medida 5.- Patrones. Consultar los siguientes terminos en el vocabulario: Metrología, VIM, mensurando, trazabilidad, alcance, resolución, incertidumbre, división mínima, principio de medición, método de medición, procedimiento de medición, precisión, exactitud.

La NOM-016-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones sanitarias de los condones de hule látex.

Ambos documentos pueden ser encontrados en internet.

II.- Cuestionario

1.- Indique cuál es la amplitud de un intervalo de trabajo de un termómetro de -10°C a 200 °C

2.- La Norma Oficial Mexicana NOM-F-328-S establece el procedimiento para la determinación de cloruro de sodio en margarina. Se basa en fundir margarina en baño de agua caliente; se valoran los cloruros contenidos en la mezcla con una solución valorada de nitrato de plata, empleando cromato de potasio como indicador, según el método de Mohr. Con la explicación anterior defina el mensurando, el principio de medida y el método de medición.

3.- Indique como puede conocer la exactitud de una balanza, su repetibilidad y su precisión.

4.- Para una probeta de 10 mL a 100 mL y cada división tiene un valor de 1 mL indique cuál es el alcance, cuál es la división mínima y cuál es la resolución.

5.- Que condición debe llevarse a cabo para comparar mediciones; por ejemplo la longitud de un material con la longitud de otro material similar.

III.- Preparación de reactivos*

No se usan reactivos en esta práctica

IV.- Disposición de residuos

Los residuos que esta práctica generan son los condones usados en las pruebas, estos deben atarse de la misma forma como se ata un globo y se envuelve en una toalla desechable, posteriormente se deposita en la basura. No es recomendable tirar el condón en el inodoro, puede taponar la tubería.

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

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de _____

PRÁCTICA 3
TRAZABILIDAD METROLÓGICA A PATRONES DE MAGNITUDES DEL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES.

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

Conocer el concepto de trazabilidad metrológica como una cadena ininterrumpida de calibraciones.

➤ **PROBLEMA**

¿Cuál es el valor de la corrección reducida y la incertidumbre de un termómetro de líquido en vidrio (TLV) debido a la comparación con el patrón de temperatura definido en el Sistema Internacional de Unidades (SI)?

➤ **REACTIVOS**

| | |
|----------------|--|
| Agua destilada | |
| Hielo Frappe. | |
| | |

*Ver Anexo

➤ **EQUIPO**

| | |
|---|-----------------|
| Termómetro de resistencia de platino calibrado (RTD) | Termohigrometro |
| Termómetro de líquido en vidrio bajo calibración (TLV-BC) | Lupa |
| Baño a temperatura constante | Cronómetro |

Material por equipo

| | | | |
|------------|---|------|---|
| RTD | 1 | Lupa | 1 |
| TLV-BC | 1 | | |
| Cronómetro | 1 | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

1.- Calibre un termómetro por comparación con un patrón en un medio a temperatura constante y esquematice la trazabilidad al patrón de temperatura en el SI. De acuerdo al siguiente procedimiento:

1.1.- Registre los datos del TLV y del RTD. Los puntos que deben contener dicho registro son: tipo de termómetro, marca, modelo, serie, alcance mínima y alcance máximo, división mínima, resolución, intervalo a calibrar. Se debe especificar las condiciones en las que se encuentra el termómetro a calibrar, referente a la inspección.

1.2.- Inspección y preparación del termómetro a calibrar.

1.2.1.- Inspección

El termómetro a calibrar es inspeccionado con una lupa cuidadosamente. Los puntos importantes que deben revisarse son:

1.2.1.1.- Ruptura o raspadura del capilar que impida visualizar la columna.

1.2.1.2.- Defectos en diámetro del capilar de vidrio.

1.2.1.3.- Graduación defectuosa de la escala.

1.2.1.4.- Oxidación del mercurio o líquido termométrico.

1.2.1.5.- Separación de columna.

1.2.1.6.- Líquido disperso en la cámara de expansión.

1.2.1.7.- Daños visibles con una lupa en el vástago.

1.2.1.8.- Gas atrapado en el bulbo.

Si el termómetro presenta afirmativos alguno de los puntos anteriores el termómetro no puede ser calibrado.

1.2.2.- Preparación

2.2.1.- Colocar el termómetro a calibrar en un soporte para TLV cercana al patrón

2.2.2.- Dejar que se estabilice.

2.2.3.- Encender los baños a temperatura constante en los puntos seleccionados para calibrar.

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

1.2.3.1.- Los puntos de inmersión se seleccionan cubriendo el 80% del intervalo del termómetro, esto se logra considerando 5 puntos de calibración o un punto cada 100 divisiones. Los puntos también pueden ser seleccionados de acuerdo al uso del instrumento.

1.2.3.3.- La longitud de inmersión para cada tipo de termómetro.

1.2.3.3.1.- 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).

1.2.3.3.2.- Inmersión total. El termómetro se sumerge hasta la altura del menisco, es decir hasta unos cuantos milímetros por arriba del nivel del líquido.

1.2.3.3.3.- Inmersión completa. El termómetro se sumerge completamente.

1.2.4.- Proceso de calibración.

1.2.4.1.- Punto cero: Introducir el RTD patrón. No tocar las paredes o el fondo del Dewar, esperar hasta que el indicador no cambie en la tercer cifra y registrar la lectura en la forma de bitácora de calibración de termómetros.

- ✓ Introducir el termómetro a calibrar de acuerdo a su tipo de inmersión:
- ✓ Registrar en la bitácora las lecturas del termómetro patrón (RTD) en °C y del TLV a calibrar en °C. También registrar el dato de la temperatura de la columna emergente, si se usa un termómetro con columna emergente.

1.2.4.1.- Calibración del TLV en los siguientes puntos.

1.-Colocar el RTD. Debe introducirse hasta 1mm arriba del fondo sostenido con pinzas sin tocar el fondo.

2.-Colocar el TLV a calibrar sumergido hasta donde lo indica el tipo de termómetro como lo indica el punto 6 y la altura de la escala para hacer la medición debe quedar a la altura de los ojos para evitar error de paralaje.

3.-Una vez colocados los TLV y el RTD dejar que se estabilice durante 15 minutos y registrar los valores de temperatura del RTD y los TLV en la bitácora.

Para cada punto a calibrar repetir los pasos de 1 a 3 y terminar con lectura en el punto cero nuevamente, como se indica en el punto 1.2.4.1.

1.2.5.- Obtener el valor de la corrección reducida y la incertidumbre.

1.2.6.- Trazar la carta de trazabilidad de la corrección reducida del TLV bajo calibración.

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Norma ASTM-E1-03a “Standard Specification for ASTM Liquid-in glass Thermometers”.

Norma ASTM-E77-98 (2003) “Standard Test Method for Inspection and Verification of Thermometers”.

Norma ASTM-E563-02 “Standard Practice for Preparation and Use of and Ice Bath as a reference temperature”.

Norma NOM-008-SCFI-2002 “Sistema General de Unidades de Medida”

Norma NOM-011-SCFI-2003 “Instrumentos de medición – Termómetros de líquido en vidrio para uso general.

Página en internet del catálogo de servicios de la Div. Termometría del Centro Nacional de Metrología, <http://www.cenam.mx/calibracion/catalogo.asp>. Fecha de consulta 2022-05-18

NOM-011-SCFI-2003: “Instrumentos de medición – Termómetros de líquido en vidrio para uso general”.

NMX-CH-140-IMNC-2002 : “Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones”

Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la calibración de termómetros de líquido en vidrio en baños de líquido controlado térmicamente

<http://www.ema.org.mx/ema/pdf/PROCEDIMIENTOS/TRAZABILIDAD%20E%20INCERTIDUMBRE%20SC-2002-12-12.pdf>, 2002.

Norma NMX-Z-055-1997-IMNC: “Metrología – Vocabulario de términos fundamentales y generales”.

Norma NMX-EC-9000-IMNC-2000 Sistemas de gestión de la calidad – Fundamentos y vocabulario.

NISTIR 5341 “Assesment of Uncertainty in Glass Thermometers Calibrations at the National Institute of Standards and Technology

ANEXO

I.- Conocimientos previos

Mensurando:

Corrección reducida en la indicación de temperatura

Intervalo de medición: -40 °C a 140 °C

Incertidumbre combinada expandida mínima esperada: de 0,09 a 0,18

Principio de medida:

La corrección reducida se obtiene a partir del siguiente modelo matemático:

$$C_R = t_p - (t_{IBC} + C_{c.e.}) \quad (1)$$

C_R = corrección reducida en la indicación de la temperatura [°C]

t_p = temperatura del patrón de referencia [°C]

t_{IBC} = temperatura que indica el termómetro bajo calibración [°C]

C_{em} = corrección por columna emergente [°C]

Para termómetros de inmersión total la corrección por columna emergente es cero

Correcciones.

El valor de la corrección del termómetro corresponde al siguiente modelo matemático y se desglosan posteriormente cada una de las correcciones.

$$C_R = T_{RTD} + C_{RTD_{I.C.}} + C_{RTD_D} - T_{T.C} + C_{0^\circ C} + C_{I.B} + C_{C.E} \quad (2)$$

T_{RTD} = lectura del RTD [°C]
 $C_{RTD_{I.C.}}$ = corrección por el informe de calibración del patrón
 C_{RTD_D} = corrección por la deriva del termómetro patrón [°C]
 $T_{T.C.}$ = temperatura del termómetro a calibrar
 $C_{0^\circ C}$ = corrección a 0°C [°C]
 $C_{I.B}$ = corrección por la inestabilidad del baño
 $C_{C.E}$ = corrección por columna emergente [°C]

Aquellos termómetros de inmersión total debe llevarse a cabo la corrección por columna emergente de la siguiente forma:

$$C_2 = kN(t_s - t_f) \quad (3)$$

donde:
 k = coeficiente de expansión diferencial del líquido en el tipo de vidrio particular con el cual está hecho el termómetro
 De acuerdo a la tabla de la NOM-011-SFEI-2004 el valor de k para un intervalo entre 0 y 100 grados Celsius es de °C
 t_s = es la temperatura promedio de la columna emergente especificada en las tablas 1 y 2 de la: NOM-011SCFI-2004
 t_f = temperatura promedio de la columna emergente durante la calibración

Estimación de la Incertidumbre

La lectura obtenida con el termómetro calibrado tiene una incertidumbre asociada debida al proceso de calibración. Las fuentes de incertidumbre corresponden al siguiente modelo matemático. Y la identificación de cada fuente se encuentran en la tabla 1

$$u_T^2 = f(u_{R,RTD}, u_{C,RTD}, u_{I,RTD}, u_{R,TLV}, u_{r,TLV}, u_{resolucion,TLV}, u_{pozo}, u_{bhielo}, u_{R,TLV,hielo}, u_{resolucion,TLV,hielo}, u_{columna\ emergente})$$

$$u_T = \sqrt{u_{R,RTD}^2 + u_{C,RTD}^2 + u_{I,RTD}^2 + u_{R,TLV}^2 + u_{r,TLV}^2 + u_{resolucion,TLV}^2 + u_{pozo}^2 + u_{bhielo}^2 + u_{R,TLV,hielo}^2 + u_{resolucion,TLV,hielo}^2 + u_{columna\ emergente}^2}$$

Tabla 1 Fuentes de incertidumbre.

| Descripción | Símbolo | Fuente de incertidumbre | Tipo | Distribución de probabilidad asociada | Grados de libertad | Estimación |
|--|--------------------------|--|------|---------------------------------------|-------------------------------|--|
| Temperatura leída con el patrón | $u_{R,RTD}$ | Repetibilidad de lecturas | A | normal | n-1 | Desviación estándar de la media $S\left(\frac{-}{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ |
| Corrección del patrón | $u_{C,RTD}$ | Calibración | B | normal | Informe de calibración indica | $u_{(RTD)} = \frac{u_{RTD,C}}{2}$ $u_{RTD,C}$ = Incertidumbre del informe de calibración |
| Temperatura leída con el TLV | $u_{R,TLV}$ | Repetibilidad de lecturas | A | normal | n-1 | Desviación estándar de la media $S\left(\frac{-}{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ |
| Temperatura leída con el TLV | $u_{r,TLV}$ | Reproducibilidad de lecturas | A | normal | n-1 | Desviación estándar de la media $S\left(\frac{-}{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ |
| Temperatura leída con el TLV | $u_{resolucion_{TLV}}$ | Resolución del TLV | B | triangular | ∞ | $u_{resolucion} \frac{d.m}{2\sqrt{6}}$ |
| Diferencia de temperaturas entre el pozo del RTD y el pozo del TLV | u_{pozo} | caracterización del horno de pozo seco | B | rectángular | n-1 | Estudio de precisión : s(R) $u_{C.pozo} = \frac{u_{pozo}}{\sqrt{3}}$ |
| Temperatura del baño a 0°C | u_{bhielo} | Caracterización del baño | B | rectángular | n-1 | $u_{C_{pozo}}^2 = \left(\frac{\partial C_{pozo}}{\partial \bar{x}_{pozo_p}}\right)^2 u_{pozo_p}^2 + \left(\frac{\partial C_{pozo}}{\partial \bar{x}_{pozo_0}}\right)^2 u_{pozo_0}^2$ |
| Temperatura leída con el RTD en el baño de hielo | $u_{R,TLV,hielo}$ | Repetibilidad del RTD | B | normal | n-1 | Desviación estándar de la media $S\left(\frac{-}{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ |
| Temperatura leída con el TLV en el baño de hielo | $u_{resolucion}$ | Resolución del TLV | B | triangular | ∞ | $u_{resolucion} \frac{d.m}{2\sqrt{6}}$ |
| Corrección columna emergente | $u_{columna\ emergente}$ | Uso inapropiado del TLV | B | normal | 0 | $u_c^2 = \left(\frac{\partial C}{\partial t_1}\right)^2 u_{t_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)^2 u_t^2$ |

Descripción de cada una de las fuentes de incertidumbre:

Temperatura leída con el patrón:

$u_{R,RTD}$ Repetibilidad de lecturas del RTD.

El RTD tiene una variabilidad en las lecturas y el mejor estimador del mensurando es el promedio de 5 lecturas por lo que el mejor estimador del grado de dispersión es la desviación estándar de la media, corresponde a la incertidumbre de tipo A y se calcula mediante la expresión:

$$S\left(\bar{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Donde:

$S(x)$ corresponde a la desviación estándar de la muestra, y n al número de veces que se hizo la medición en este caso son 5 lecturas.

$u_{C,RTD}$ Calibración.

Esta es informada en el informe de calibración. Esta incertidumbre normalmente es informada a un nivel de confianza del 95.45% por lo que es necesario dividirla entre los grados de libertad a la que fue medida, si no se tiene ese dato basta con considerar grados de libertad infinito y corresponde a $k=2$, por lo que se divide entre dos, siempre es necesario dividirla por el factor necesario según el nivel de confianza a la que es informada, después de cada calibración es necesario asegurarse el nivel de confianza a la que esta informada y consultar la curvas de distribución normal y aplicar el factor adecuado.

$$u_{(RTD)} = \frac{u_{RTD.I.C}}{2} \quad (6)$$

$u_{RTD.I.C}$ = Incertidumbre del informe de calibración

Temperatura leída en el TLV

La temperatura leída con el TLV a calibrar tiene tres fuentes de incertidumbre, la repetibilidad de las lecturas, esto es por la variabilidad en las lecturas, esto va a depender de las características del termómetro a calibrar, normalmente no hay variabilidad en las lecturas por las características propias del instrumento, sin embargo si se observan es necesario considerarla como una incertidumbre tipo A y estimarla a través de la desviación estándar de la media $s\left(\bar{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ en donde: $S(x)$ corresponde a la desviación estándar de 5 lecturas con el TLV y n el número de repeticiones, es decir 5. Si no existe variabilidad en las lecturas esta incertidumbre puede despreciarse.

La variación entre las lecturas hechas por los diferentes técnicos del laboratorio es una fuente de incertidumbre fija característica de la división mínima de los TLV, puede haber variabilidad en las lecturas hechas por los diferentes técnicos, esta fuente de incertidumbre es evaluada por un estudio previo y se hicieron lecturas en diferentes termómetros con diferente escala y división mínima y no hubo variación en las lecturas por lo que esta incertidumbre es despreciable, sin embargo si un nuevo técnico es incorporado al trabajo de calibración es necesario llevar a cabo mediciones compararlas con las de los otros técnicos y si se observa variación es necesario incluir esta incertidumbre y se evalúa de acuerdo a la desviación estándar de la media $s\left(\bar{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$ en donde la $s(x)$ es la desviación estándar de los resultados obtenidos por los técnicos del laboratorio para una misma medida.

La tercer fuente de incertidumbre para la lectura del TLV corresponde a la incertidumbre de la resolución del instrumento, esta incertidumbre es evaluada en función de la división mínima, es considerada triangular y se presupone que el ojo humano es capaz de apreciar la mitad de una división, por ello la incertidumbre de la resolución corresponde

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{d.m}}{2\sqrt{6}} \quad (7)$$

Donde:

d.m. = división mínima

Incertidumbre por la diferencia de pozo:

El medio para hacer la comparación entre el termómetro patrón RTD y el termómetro a calibrar TLV es un dewar aislado y se coloca el RTD en una zona del hielo y en otra zona los TLV a calibrar. La caracterización de este sistema, de acuerdo a un estudio previo, se informa que una vez que el elemento sensor del TLV se encuentre a 3 cm de profundidad es suficiente para despreciar la variabilidad de lecturas, sin embargo el estudio es hecho cada vez que se prepara el sistema, en caso de que se encuentre variabilidad en las lecturas, la incertidumbre es calculada como un medición indirecta de variables no correlacionadas.

mensurando:

$$C_{dif^{\circ}C} = \bar{x}_{zona_p} - \bar{x}_{zona_{TLV}} \quad (8)$$

incertidumbre:

$$u_{C_{dif^{\circ}C}}^2 = \left(\frac{\partial C_{dif^{\circ}C}}{\partial \bar{x}_{zona_p}} \right)^2 u_{zona_p}^2 + \left(\frac{\partial C_{dif^{\circ}C}}{\partial \bar{x}_{zona_{TLV}}} \right)^2 u_{zona_{TLV}}^2 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_{dif^{\circ}C}}{\partial \bar{x}_{zona_p}} = 1 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{dif^{\circ}C}}{\partial \bar{x}_{zona_{TLV}}} = -1 \quad (11)$$

$$u_{zona_p} = s_{(\bar{x})} = \frac{s_{(x)_p}}{\sqrt{n}}$$

$s_{(x)_p}$ = corresponde a la desviación estandar de las lecturas en la zona donde se encuentra el RTD a calibrar.

$$u_{zona_{TLV}} = s_{(\bar{x})} = \frac{s_{(x)_1}}{\sqrt{n}}$$

$s_{(x)_1}$ = corresponde a la desviación estandar de las lecturas la zona donde se encuentra el TLV

Incertidumbre de la resolución del TLV en la lectura a 0°C

La temperatura leída en el punto de referencia 0°C tiene tres fuentes de incertidumbre la de la estabilidad del baño de hielo, el cual es generada por el estudio del baño del hielo el cual no se observa variabilidad en las lecturas por lo que la fuente de incertidumbre es despreciable, la siguiente fuente de incertidumbre corresponde a la variabilidad del RTD . Ecuación (5)

$$S\left(\bar{x}\right) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$$

y a la resolución del TLV medida en el hielo. Ecuacion (7)

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{d.m}}{2\sqrt{6}}$$

Incertidumbre de la corrección por diferencia en la lectura a 0°C ($u_{0^\circ\text{C}}$)

El mensurando, la corrección por diferencia de lecturas al valor de referencia 0°C esta dado por:

$$C_{0^\circ\text{C}} = t_0 - t_{t,c} \quad (12)$$

t_0 = es la temperatura de referencia a 0°C

t = temperatura indicada por el termómetro que se calibra

La incertidumbre es calculada como incertidumbre combinada cuya relación matemática se describe a continuación:

$$u_{C_{0^\circ\text{C}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{0^\circ\text{C}}}{\partial t_0}\right)^2 u_{t_0}^2 + \left[\frac{\partial C_{0^\circ\text{C}}}{\partial t}\right]^2 u_t^2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_{0^\circ\text{C}}}{\partial t_0} = 1$$

$$\frac{\partial C_{0^\circ\text{C}}}{\partial t} = -1$$

$$u_{t_0} = f(\text{instrumento}) = u_t$$

Incertidumbre por la corrección de la columna emergente:

Si el termómetro de inmersión parcial o total no es utilizado de forma correcta es necesario hacer una corrección por columna emergente y esa corrección es una fuente de incertidumbre. La corrección se obtiene a partir de:

$$C = kN(ts - tr) \tag{14}$$

ts = temperatura promedio de la columna emergente que se encuentran en las tablas 1 y 2 de la NOM - 011 - SCFI - 2004 - TLV
 tr = temperatura promedio de la columna emergente durante la calibración
 k = son los valores informados en la NOM - 011 - SCFI - 2004 - TLV que corresponde a un valor de $1,6 \times 10^{-4}$

La incertidumbre de la corrección en estas circunstancias está dada por el siguiente modelo matemático:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial ts}\right)^2 u_{ts}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial tr}\right)^2 u_{tr}^2} \tag{15}$$

$$\frac{\partial C}{\partial ts} = kN \tag{16}$$

$$\frac{\partial C}{\partial tr} = -kN \tag{17}$$

u_{ts} = de las tablas 1 y 2 de la NOM - 011 - SCFI - 2004 - TLV

u_{tr} = incertidumbre del termómetro con el que se midió la temperatura promedio de la columna

II.- Cuestionario

- 1.- ¿ A qué corresponde la incertidumbre objetivo en el uso del termómetro patrón?
- 2.- ¿Cuál es la contribución a la incertidumbre por el patrón utilizado?
- 3.- ¿ El tiempo de espera de estabilización del termómetro a que Ley de la termodinámica esta ligada?
- 4.- ¿Qué relación existe entre la resistencia y la temperatura?
- 5.- ¿ Qué controles debe tener el horno de pozo húmedo como medio de temperatura constante?
- 6.- ¿Cuál es el patrón de temperatura en el Sistema Internacional de Unidades?
- 7.- ¿ A qué esta trazado el patrón usado en la práctica?

III.- Preparación de reactivos*

Preparación de la referencia del punto 0°C

El punto de referencia a 0°C se prepara en un recipiente Dewar de la siguiente forma:

Baño de hielo.

Picar finamente hielo de agua destilada (el recipiente de transporte del hielo, donde se pique y el picador deben estar limpios y enjuagados con agua destilada tres veces de manera completa).

Agregar el hielo al Dewar y llenar los espacios vacios con agua destilada

Colocar el Dewar en un recipiente de fibra de vidrio

IV.- Disposición de residuos

No se cuenta con residuos.

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

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

PRÁCTICA 4
DESARROLLO DE MATERIALES DE REFERENCIA

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

1.- Conocer el procedimiento de acuerdo a normatividad para preparar materiales de referencia y dar el valor certificado a la propiedad.

2.-Caracterizar diferentes líquidos en la magnitud de densidad para ser usados como materiales de referencia que cubran los valores desde 0.790 g/cm³ hasta 1.260 g/cm³

3.- Aplicar criterios para cumplir con los requisitos que marca la norma ISO 17034 Requisitos Generales para la competencia de los productores de materiales de referencia.

➤ **PROBLEMA**

¿Qué sustancias de las seleccionadas son las mas homogéneas y estables para ser usadas como materiales de referencia que cubran los valores de 0.790 g/cm³ hasta 1.260 g/cm³?

➤ **REACTIVOS**

| | |
|---|---|
| Sustancia cercana a una densidad de 0.790 g/cm ³ | Sustancia cercana a una densidad de 1.260 g/cm ³ |
|---|---|

➤ **EQUIPO**

| | |
|---|--|
| Picnómetro calibrado | Balanza clase I (0,01 mg) para un picnómetro de 100 mL (0,001g) para un picnómetro de 25 mL |
| Termómetro calibrado a intervalos de 0,1 a 0,2 °C | Barometro. |
| Termohigrometro | |

Material por equipo

| | | | |
|----------------------|---|--|----|
| Picnómetro calibrado | 1 | Recipientes de vidrio de 100 mL con tapa | 12 |
| Vaso de precipitados | 1 | Termómetro | 1 |
| Embudo de vidrio | 1 | Etiquetas | |

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.-Selección del material.-

Para preparar un material de referencia el primer paso es definir el material y definir el mensurando de la propiedad a medir. Hacer una revisión bibliografica en bases de datos, catalogos, recomendaciones, artículos, publicaciones.

Para seleccionar el material candidato se deben considerar los siguientes parámetros:

- 1.- Valor requerido (g/cm^3)
- 2.- Estado líquido
- 3.- No volátil
- 4.- No corrosivo
- 5.- No higroscopico
- 6.- no fotosensible
- 7.- disponible

2.- Asignar el valor a la propiedad y su incertidumbre.

Como segundo paso es definir el procedimiento para su preparación o formulación.

Para dar el valor de la propiedad el productor del material de referencia debe cumplir con los requisitos de la ISO 17025; principalmente, trazabilidad, incertidumbre, método validado, equipo calibrado, programa de aseguramiento de medidas, y un sistema de calidad.

- 1.-Limpiar el picnómetro con agua y alcohol
- 2.-Pesar el picnómetro vacío (P_v) con su tapa
- 3.-Llenar el picnómetro, evitar burbujas, el nivel de llenado debe ser tal que, después del asute definitivo del tapón otapa una pequeña cantidad del procuta pueda escapar por la abertura. Pesar el picnómetro lleno (P_{II})

4.-Registrar la temperatura ambiental y la presión para determinar la densidad del aire.

5.- Obtener el valor de la densidad del material y la incertidumbre.

3.- Prueba de homogeneidad

El material debe ser homogéneo, estable en el tiempo y debe poder ser transportado sin que se altere el valor del mensurando, para ello es necesario un estudio de homogeneidad y de estabilidad. Se toman varias muestras (por lo menos 6) se le hace la determinación de densidad y se prueba si hay diferencia significativa en el valor del mensurando y su incertidumbre. La prueba de significancia para el mensurando se usa el estadístico t de student y para la prueba de significancia para la incertidumbre se usa el estadístico F.

4.- Prueba de estabilidad

Para la prueba de estabilidad se define el tiempo en el que se seguirá la prueba, se mide la densidad en los períodos de tiempo establecidos y se define si hay diferencias significativas en el valor del mensurando y en el valor de la incertidumbre, usando los mismos estadísticos. Esta prueba se termina con dos gráficas; la primera se refiere a los valores del mensurando y tiempo y la segunda gráfica los valores de incertidumbre con respecto al tiempo. Estas nos permiten dar el tiempo de vida media del material.

5.- Envasado y etiquetado

Elaborar la etiqueta de acuerdo a la NOM-050-SFCI-2004. De acuerdo a esta norma una etiqueta debe incluir información comercial básica que permita a los consumidores saber cuál es el contenido, que ingrediente tiene, como debe usarse y conservarse, quién es el fabricante, cuál es la procedencia, cuál es la fecha de caducidad y, en su caso las advertencias de cualquier situación especial como toxicidad o daño que puede ocasionar, así como debe almacenarse.

6.- Elaboración del certificado

El certificado de acuerdo con normatividad debe contener:

- 1.- Nombre del cliente
- 2.- Nombre y dirección del organismo que certifica
- 3.- Título del documento
- 4.- Número de certificado
- 5.- Número de servicio
- 6.- Nombre del material, código y número de lote
- 7.- Utilización
- 8.- Instrucciones de uso
- 9.- Información sobre aspectos de seguridad
- 10.- Valores certificados y su incertidumbre
- 11.- Trazabilidad
- 12.- Valores obtenidos en el laboratorio
- 13.- Fecha de certificación y período de estabilidad
- 14.- Nombre y firma de los certificadores
- 15.- El patrón usado y su identificación
- 16.- Equipo de medición usado
- 17.- Condiciones ambientales.

7.- Manipulación y almacenamiento

Indicar como debe manipularse y como debe almacenarse. Para llenar este punto debe considerarse las características de estabilidad del material

8.- Mediciones de seguimiento

Proponer una estrategia que permita darle seguimiento a cada una de las operaciones que comprende el procedimiento.

Estimar el valor del mensurando y su incertidumbre

Informar los resultados de la prueba de estabilidad

Informar los resultados de la prueba de homogeneidad

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NMX-CH-160-IMNC-2006 Materiales de referencia- Términos y definiciones usados con respecto a los materiales de referencia.

NMX-CH-161-IMNC- 2006 Contenido de los certificados de los materiales de referencia.

NMX-CH-162-IMNC-2006 Calibración del análisis químico y uso de los materiales de referencia certificados .

NMX-CH-164-IMNC-2006 Requerimientos Generales opara la capacitación de los productores de materiales de referencia.

NMX-CH-165-IMNC-2008 Mteriales de Referencia- Principios Generales y estadísticos para la certificación.

NOM-050-SCFI-2004 Etiquetado.

ANEXOS

I.- Conocimientos previos

El uso de materiales de referencia para mostrar la trazabilidad es ampliamente aplicado en mediciones analíticas, biológicas y en cualquier medición que no es factible trazar directamente al sistema internacional de unidades. Existen varios tipos de materiales de referencia pero los mas comunes son los materiales de referencia cuyos valores de sus propiedades deben ser trazados a un material de referencia certificado para justificar la trazabilidad (MR) y los materiales de referencia certificados los cuáles el valor de la propiedad es trazado al SI a través de un método primario y cuenta con un certificado. (MRC). Tanto los MR y los MRC son ampliamente usados, por ejemplos una validación de un método analítico no puede ser confiable, si no se usa un material de referencia para poder llevar a cabo las pruebas. Para llevar a cabo la calibración de equipo y su verificación es necesrio contar con algún estándar que indique la diferencia entre el valor medido y el valor de referencia con una cierta incertidumbre. Los MR y los MRC puedes ser usados

para determinar propiedades físicas, químicas y biológicas y se pueden encontrar en diferentes estados: sólidos, líquidos o gaseosos. La gama de materiales de referencia que se requieren es a tal grado que actualmente no se cuenta con los suficientes MR y MRC para cubrir todas las necesidades en todas las magnitudes y en todos los intervalos de medición. El desarrollo de materiales de referencia implica una serie de actividades que van desde la selección del material hasta el envasado, y el proceso está basado en normas y cumplimiento de requisitos metrológicos que al cumplirlos se tiene la aceptación del material a nivel internacional una vez obtenida la acreditación como productor de materiales de referencia certificado, o no certificado.

Los materiales de referencia se pueden diferenciar por diferentes propiedades. Físicas: Termodinámicas, radioactividad, difracción de rayos X, propiedades poliméricas, propiedades ópticas. De materiales de ingeniería: tamaño, área, a nivel nano, acabados de superficie. Prop. Químicas: concentración de metales ferrosos o no metales, de sustancias orgánicas, inorgánicas, sustancias puras, soluciones para curvas de calibración, materiales cerámicos vidrios o soluciones aplicadas a microanálisis. Biológicas. Los requisitos para desarrollar y caracterizar un material de referencia y poderse acreditar como productor Registrar la temperatura ambiental y la presión atmosférica y la humedad relativa para determinar la densidad del aire.

$$\rho_{liq} = \frac{P_{ll} - P_v}{V_{pic}} + \rho_{aire} \quad (1)$$

Donde:

ρ_{liq} = densidad del líquido. [g/cm³]

P_{ll} = masa del picnómetro lleno. [g]

P_v = masa del picnómetro vacío. [g]

V_{pic} = volumen del picnómetro. [cm³]

ρ_{aire} = densidad del aire. [g/cm³]

$$\rho_a = \frac{k_1 P_a + \varphi(k_2 t_a + k_3)}{t_a + 273,15} \quad (2)$$

Donde:

ρ_a = densidad del aire

$k_1 = 0,34844 \text{ kg K}/(\text{m}^3 \text{ Pa})$

$P_a = \text{presion atmosférica hPa}$

$\varphi = \text{humedad relativa \%}$

$k_2 = -0,00252 \text{ kg K} / (\text{m}^3 \text{ }^\circ\text{C})$

$t_a = \text{temperatura del aire } ^\circ\text{C}$

$k_3 = 0,020582 \text{ kg K} / \text{m}^3$

Estadístico t para prueba de significancia para el mensurando:

1.- Se define la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_1)

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad (3)$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad (4)$$

Donde:

$\mu_1 = \text{media de la muestra 1}$

$\mu_2 = \text{media de la muestra 2}$

2.- Decida el valor de alfa (α). Esto implica determinar el riesgo de una conclusión errónea.

Ejemplo: si selecciona $\alpha = 0,05$ al comparar dos grupos independientes. Se corre un riesgo del 5% de concluir que las medias son iguales o diferentes.

3. Calcule el estadístico t

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (5)$$

Donde:

t = estadístico t

$\bar{x}_1 = \text{media de la muestra 1}$

$\bar{x}_2 = \text{media de la muestra 2}$

$n_1 = \text{número de repeticiones de la muestra 1}$

$n_2 = \text{número de repeticiones de la muestra 2}$

$s_p = \text{desviación estandar de la prueba de significancia}$

$$s_p^2 = \frac{((n_1-1)s_1^2) + ((n_2-1)s_2^2)}{n_1+n_2-2} \quad (6)$$

Donde:

$n_1 = \text{número de repeticiones de la muestra 1}$

$n_2 = \text{número de repeticiones de la muestra 2}$

$s_p^2 = \text{varianza de la prueba de desempeño}$

$s_1^2 = \text{varianza de la prueba 1}$

$s_2^2 = \text{varianza de la prueba 2}$

4.-Consultar el valor de t en tablas considerando los grados de libertad y el nivel de confianza.

El criterio es:

Si t calculado es menor que t de tablas se acepta la hipótesis nula.

Si t calculado es mayor que t de tablas se rechaza la hipótesis nula.

Estadístico F para prueba de significancia para la incertidumbre.

1.- Se define la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_1)

$$H_0: s_1^2 = s_2^2 \quad (7)$$

$$H_1: s_1^2 \neq s_2^2 \quad (8)$$

Donde:

$s_1^2 = \text{varianza de la muestra 1}$

$s_2^2 = \text{varianza de la muestra 2}$

2.- Decida el valor de alfa (α). Esto implica determinar el riesgo de una conclusión errónea.
Ejemplo: si selecciona $\alpha = 0,05$ al comparar dos grupos independientes. Se corre un riesgo del 5% de concluir que las medias son iguales o diferentes.

3. Calcule el estadístico F

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9)$$

Si F es cercano a uno se acepta la hipótesis nula

Si F es mayor que uno se rechaza la hipótesis nula

Calculo del tiempo de vida media.

$$t_{1/2} = \frac{t}{\log_{1/2}\left(\frac{N(t)}{N_0}\right)} \quad (10)$$

Donde:

$t_{1/2}$ = tiempo de vida media

t = tiempo transcurrido

N(t) = valor del mensurando al tiempo transcurrido

N₀ = valor del mensurando al tiempo inicial.

II.- Cuestionario

- 1.- ¿Cuál es la diferencia entre un MR y un MRC?
- 2.- ¿Cuál es la propuesta del CENAM para mantener la trazabilidad en el país?
- 3.- ¿Cómo apoyan los requisitos de la ISO 17025 en los requisitos que solicita la 17034?
- 4.- ¿Que otras normas auxiliares apoyan al cumplimiento de la 17034? (estandares mexicanos y estandares internacionales)
- 5.- Mencione por lo menos 5 aplicaciones de los MRC

III.- Preparación de reactivos*

Se usan sustancias puras.

IV.- Disposición de residuos

De acuerdo a las sustancias seleccionadas revisar la disposición de los residuos. Las sustancias disponibles que se encuentran en el laboratorio para llevar a cabo esta práctica son: glicerina, alcohol, agua. La glicerina NO DEBE ELIMINARSE AL DRENAJE O EN UNA CORRIENTE DE AGUA. Desechar los sobrantes y productos no reciclables por medio de un contratista autorizados a su eliminación.

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

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

**PRACTICA 5
METROLOGÍA DIMENSIONAL
MEDICIONES DE LONGITUDES Y DE ÁNGULOS
(TOLERANCIAS)**

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 1.- Medir ángulos con el uso del goniómetro
- 2.- Identificar tolerancias en medidas dimensionales y geométricas.
- 3.- Aplicar la incertidumbre en la presencia de tolerancias.

➤ **PROBLEMA**

La pieza proporcionada por el profesor cumple con las especificaciones dimensionales y geométricas.

➤ **REACTIVOS**

No se usan reactivos en esta práctica.

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

| | |
|------------|-----------------------|
| Goniómetro | Tornillo Micrométrico |
| Vernier | |
| | |

Material por equipo

| | | | |
|------------|---|---------------------|---|
| Goniómetro | 1 | Tornillo Micrometro | 1 |
| Vernier | 1 | Pieza | 1 |
| | | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

- 1.- Identificar al Instrumento, con los datos de: marca, modelo, número de serie, número de inventario.

- 2.- Identificar las características metrológicas: alcance, división mínima, resolución, incertidumbre.
- 3.- Calcular la sensibilidad del goniómetro e identificar si es adecuado para la medición de la pieza.
- 4.- Medir los ángulos de la pieza suministrada, identificar las fuentes de incertidumbre e informar la incertidumbre expandida.
- 5.- Medir la longitud de la pieza identificar las fuentes de incertidumbre e informar la incertidumbre expandida.
- 6.- Medir el espesor de la pieza identificar las fuentes de incertidumbre e informar la incertidumbre expandida.
- 7.- Considerando la normatividad de la pieza identificar si el valor del mensurando y su incertidumbre están dentro de tolerancias.
- 8.- Selecciona el tobillo o la muñeca de un compañero y mide su rotación. Compara el valor medido con el normal de acuerdo a sus tamaño y especificaciones.

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ISO 1101 Geometrical Products Specifications (GPS)- Geometrical Tolerancing-Tolerances of form, orientation, location and run-out

González Carlos, Zeleny, R Metrologia. McGraw Hill 2001

NMX-EC-3650-IMNC-2004

Especificaciones Geométricas de producto

NMX-XH-002-IMNC-2004

Instrumentos de medición dimensional. Calibrador tipo vernier y medidores de profundidades.

<https://www.youtube.com/watch?v=rXwWWMAeDM> consultado: 2022-05-18

[https://www.youtube.com/watch?v=aN4EfpSH-Zo&ab_channel=DennisRogelioYauriLeon.](https://www.youtube.com/watch?v=aN4EfpSH-Zo&ab_channel=DennisRogelioYauriLeon)

Consultado: 2022-05-18

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1.- Goniómetro; historia y usos

El goniómetro es un instrumento es usado para las mediciones o construcciones de ángulos. Su nombre se deriva de dos palabras griegas; la primera tiene como significado ángulo y la segunda mitad se encuentra en relación con las medidas. El goniómetro es una herramienta utilizada para determinar medidas de ángulos. Tiene un dial giratorio que se encuentra sobre el eje de simetría, lo que permite medir los valores angulares.

Para la obtención de la sensibilidad

$$s = \frac{e}{n} \quad (1)$$

Donde:

s = sensibilidad.

e = división mínima del disco graduado.

n = número de divisiones del nonio.

2.- Tolerancias

En el diseño de cualquier pieza o herramienta se debe considerar ciertas tolerancias para su fabricación. Estas tolerancias se dividen en dos: la tolerancia dimensional que es la que controla las dimensiones de una pieza. La tolerancia geométrica controla la forma, la posición y orientación de los elementos que forman la pieza. Existe una zona que se denomina zona de tolerancia, en donde el elemento puede tener cualquier forma u orientación, salvo si se da alguna indicación mas restrictiva. Existen dos tipos de tolerancia: la dimensional y la geométrica.

Existen normas que presentan reglas y procedimientos bases para la asociación y el establecimiento de tolerancia de piezas y productos. Estableces reglas para la indicación en los dibujos, así como definiciones y principios de verificación aplicables a diferentes tipos de características geométricas. Dimensión o tamaño, distancia, radio, ángulo, forma de líneas, forma de superficie, orientación, posición, alabeo circular, alabeo tola, referencias, perfil de rugosidad, perfil de ondulación, defectos superficiales, aristas.

Otro grupo de normas denominadas complementarias, que establecen reglas para la indicaciones en los dibujos, así como definiciones y principios de verificación para una categoría particular de elementos o características. Estas reglas dependen del procedimiento de fabricación o del tipo del elemento en cuestión, son normas sobre tolerancias en procesos específicos. Mecanizado, función, soldadura, corte térmico, moldeado plástico, recubrimiento metálico e inorgánico, pintura, geometría de productos o componentes particulares, roscas, engranajes, acanaladuras o chaveteros.

II.- Cuestionario

- 1.- ¿Qué diferencia hay entre una especificación geométrica y una especificación dimensional?
- 2.- ¿Cuál es la diferencia entre una tolerancia y la incertidumbre de medición?
- 3.- ¿Qué diferencia hay entre un goniómetro simple y cuál es su resolución y un goniómetro universal, también indicar la resolución ?
- 4.- ¿Cuántas divisiones se presenta el ángulo recto en un goniómetro?
- 5.- ¿cuáles son las posibilidades de medición en un goniómetro?
- 6.- ¿Cuáles son los posibles errores de medidas de ángulos?

III.- Preparación de reactivos*

Esta práctica no usa reactivos

IV.- Disposición de residuos

En esta práctica no se generan residuos.

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

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de _____

PRÁCTICA 6
CONTROLES METROLÓGICOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE UN POLÍMERO

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 1.- Obtener el volumen de un sólido con trazabilidad.
- 2.- Estimar la incertidumbre de la densidad de un polímero.

➤ **PROBLEMA**

¿ La trazabilidad y la incertidumbre dependen del método que se use para medir la densidad de un polímero?

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

| | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| Agua destilada | Solución agua- acetona (60%/40%) |
| Perlas "pellet" de polietileno | |
| | |

*Ver Anexo

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

| | |
|--------------------------------|--------------------------|
| Balanza analítica | Juego de masas calibrado |
| Medidor de presión atmosférica | Termohigrómetro |
| Picnómetro | |

Material por equipo

| | | | |
|--------------------------|---|----------------------|---|
| Picnómetro de 100mL | 1 | Embudo | 1 |
| Juego de masas calibrado | 1 | Vaso de precipitados | 1 |
| | | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Obtención de la densidad usando picnómetro para obtener el volumen.

- 1.- Limpiar el sólido, y este debe ser del tamaño adecuado para que pueda introducirse en el picnómetro y que no sea soluble en agua.
- 2.- Limpiar el picnómetro con una solución de agua-acetona y se deja secar al medio ambiente. También se puede usar horno, se calienta entre 35 °C y 40°C. Atemperizar a 25 °C
- 3.- Medir la masa del sólido sobre el plato de la balanza y se toma la lectura (O_1).
- 4.- Se llena el picnómetro de agua y se coloca sobre el plato de la balanza se toma la lectura (O_2).
- 5.- Se introduce el sólido al picnómetro y el resto del volumen interno del picnómetro se llena con agua, se toma la tercera lectura (O_3).

El valor del volumen del sólido se obtiene con la siguiente fórmula:

$$V_s = \frac{O_3 - O_2 - O_1}{\rho_{agua} - \rho_{aire}} \quad (1)$$

Donde:

O_1 = masa del sólido [g].

O_2 = masa del picnómetro con agua [g].

O_3 = masa de picnómetro con agua [g].

Densidad del sólido:

$$\rho_s = \frac{O_1}{V_s} \quad (2)$$

Obtención de la densidad usando un patrón para obtener el volumen.

Pesada en el aire.

- 1.- Se determina el valor de la masa en el aire del sólido patrón (O_1).
- 2.- Se determina el valor de la masa en el agua del sólido patrón (O_2).
- 3.- Lectura del sólido más la masa de sensibilidad sobre el plato de la balanza (O_3).
- 4.- lectura del patrón más la masa de sensibilidad sobre el plato de la balanza (O_4).

Pesada en el líquido

- 1.- Lectura de la masa del patrón sumergido en el líquido (O_5).
- 2.- Lectura de la masa del sólido sumergido en el líquido (O_6).
- 3.- Lectura de la masa del sólido sumergido en el líquido mas la masa de sensibilidad sobre el plato de la balanza (O_7).
- 4.- Lectura de la masa del patrón sumergido en el líquido mas la masa de sensibilidad sobre el plato de la balanza (O_8).

Se toman las siguientes lecturas:

Temperatura ambiental.

Presión atmosférica.

Humedad relativa.

Temperatura del líquido.

Cálculo del volumen:

$$V_s = \frac{V_p [\rho_{liq}(1+\beta(t_{liq}-20)) - \rho_a(1+\beta(t_a-20))] + \Delta m_a - \Delta m_{liq}}{\rho_{liq}[1+\alpha(t_{liq}-20)] - \rho_a[1+\alpha(t_a-20)]} \quad (3)$$

Donde:

V_s = volumen del sólido.

V_p = volumen del patrón.

Δm_a = diferencia de masa en el aire.

Δm_{liq} = diferencia masa en el agua.

ρ_{liq} = densidad del líquido.

ρ_a = densidad del aire .

β = coeficiente de expansión volumétrica del patrón.

α = coeficiente de expansion volumétrica del sólido.

t_a = tempartura del aire .

t_{liq} = temperatura del líquido.

Para obtener la diferencia de masa en el aire se calcula a partir de:

$$\Delta m_a = \left(\frac{O_2 - O_1 + O_3 - O_4}{2} \right) \left(\frac{m_{sen}}{O_3 - O_2} \right) \quad (4)$$

Para obtener la diferencia de masa en el líquido.

$$\Delta m_{liq} = \left(\frac{O_6 - O_5 + O_7 - O_8}{2} \right) \left(\frac{m_{sen}}{O_7 - O_6} \right) \quad (5)$$

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NIST HANDBOOK 150-2G Calibration Laboratories. Technical guide for Mechanical Measurement.

NBS. CIRCULAR 487 Density of solids and Liquids

NBSIR 75-768 Reevaluation of the Densities of the Four NBS Silicon Crystal Standards

Sacconi, A.-Peuto. R. Panciera, W. Pasin, S. Pettrorruso and M. Rasetti. Density standards for a redetermination of the Avogadro constant. Instituto di Metrologia `G. Colonnetti, Strada delle Cacce 73, 10135 Torino, Italy.

Becerra, L.O. Pezet, F. Determinación de la densidad en sólidos y líquidos.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

De acuerdo al uso y tipos de polimeros se dividen en termoestables, elastómeros, fibras, pinturas y revestimientos. Las pruebas mas comunes son fluidez, densidad, puntos negros, opacidad. El caso de la determinacion de densidad, corresponde a la densidad de sólidos.

La determinación de densidad de sólidos la problemática metrológica es obtener el volumen con trazabilidad. Esto puede lograrse de dos formas, a través del uso de un picnómetro o usando un patrón de densidad sólido.

Para medir el volumen del polímero en cualquiera de los dos métodos se requiere usar un líquido que no solubilice el polímero. La solubilidad de un polímero varía en función de su estructura química y del peso molecular, siendo más fácilmente solubles las fracciones de bajo peso molecular.

Otra prueba importante en los polímeros es la presencia de aditivos. Los aditivos son componentes en la formulación de plásticos que mantienen y modifican las propiedades de los polímeros, entre los aditivos más usados están estabilizadores de luz, antioxidantes, lubricante, estabilizadores de calor, modificadores de impacto, retardantes a la flama.

El alumno debe conocer los temas de:

- 1.- Polímeros, definición y tipos.
- 2.- Propiedades más importantes
- 3.- Pruebas de caracterización de las propiedades más importantes
- 4.- Normas que regulan las propiedades, usos y relacionadas con la contaminación
- 5.- Uso de aditivos. Qué aditivos son los que más se usan y si están permitidos.

II.- Cuestionario

- 1.- ¿Qué información da para un polímero el valor de su densidad?
- 2.- ¿Cuál es la magnitud básica del sistema internacional al que se traza una medida de densidad?
- 3.- ¿Cuál es la fuente de incertidumbre que más aporta a la incertidumbre expandida en la medida del volumen del polímero?
- 4.- ¿Qué tan estable es un polímero para medir densidad?
- 5.- ¿Qué materiales de referencia se pueden usar para calibrar un densímetro?
- 6.- ¿De qué otro método se puede medir la densidad del sólido?
- 7.- ¿Qué es un PHA?
- 8.- ¿Qué método propone para medir la densidad de un PHA?
- 9.- ¿Qué polímeros forman los desperdicios de plásticos?
- 10.- ¿De los resultados obtenidos si tuviera que disminuir la incertidumbre qué estrategia propondría?

III.- Preparación de reactivos*

Esta práctica no generan reactivos.

IV.- Disposición de residuos

Esta práctica no genera residuos, el material plástico se reusa.

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

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de _____

PRÁCTICA 7
CALIBRACIÓN Y CALIFICACIÓN DE UN ESPECTROFOTOMETRO UV-VIS

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 1.- Identificar la diferencia entre calibrar un instrumento con trazabilidad a medidas físicas y calificar un instrumento.
- 2.- Usar los resultados de la calibración del instrumento para cumplir con los requisitos de calificación.

➤ **PROBLEMA**

¿Qué error se le asocia al instrumento en longitud de onda?

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

| | |
|---|---|
| Patrón de filtro de oxido de Holmio (MRC) | Filtros de densidad óptica neutra (MRC) |
| | |
| | |

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

| | |
|---|-------------------------------------|
| Espectrofotometro Uv-vis | Cronómetro |
| Termómetro con resolución de 1 °C con calibración vigente | 1 barómetro con calibración vigente |
| Termohigrometro de resolución de 1% con calibración vigente | |

Material por equipo

| | | | |
|---------------------|---|--|--|
| Guantes desechables | 1 | | |
| Cronómetro | 1 | | |
| | | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Calibración de espectrofotómetro Ultravioleta visible.

Condiciones ambientales

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

Escala de longitud de onda

Enciende el equipo y la lámpara una hora antes de su uso para su estabilización.

1. Corroborar que el porta-celdas es compatible con el MRC que se va a utilizar.
2. Registrar las condiciones ambientales.
3. Determinar el ancho de banda espectral (ABE) de acuerdo a la especificación del instrumento. Si el equipo tiene diferentes anchos de banda se lleva a cabo en todos los anchos de banda
4. Seleccionar la longitud de onda (λ) registrada en el certificado de calibración del filtro de óxido holmio, registrar la lectura e identificar los máximos y mínimos para cada λ
5. Realizar al menos tres series de mediciones del MRC.

Escala fotométrica

1. Usar los filtros de densidad óptica y determinar las λ que se van a evaluar.
2. Seleccionar la λ máxima.
3. Ajustar a cero con un blanco de aire.
4. Leer las transmitancias definidas en la misma λ .
5. Repetir el proceso para cada una de las λ seleccionadas.

Ruido fotométrico

Medir el ruido para cada uno de los filtros y λ definidas bajo el siguiente procedimiento:

1. Seleccionar la λ .
2. Ajustar a cero con un blanco de aire.
3. Con un filtro de 90 % registrar 10 lecturas.

Luz extraviada

1. Seleccionar la λ .
2. Colocar una celda oscura para impedir el paso de la luz.
3. Registrar 10 lecturas.

Cálculos

Si se requiere pasar las lecturas de transmitancia a absorbancia, realizarlo de acuerdo con la ecuación 1

$$abs = \log \frac{100}{\%T} \quad (1)$$

Dónde:

abs: absorbancia

% T: transmitancia

El mensurando responde a la ecuación 2:

$$E = L_i - L_R \quad (2)$$

Donde:

E = error de medición

L_i = promedio de lecturas

L_R = valor del MRC

Para la escala de longitud de onda y escala fotométrica obtener el promedio y la desviación estándar de la media de las mediciones realizadas.

Para el ruido fotométrico y luz extraviada restar la lectura mínima de la lectura máxima, de acuerdo a la ecuación 6:

$$R = L_{RMax} - L_{Rmin} \quad (3)$$

Donde:

R = error de medición

L_{RMax} = lectura máxima

L_{Rmin} = lectura mínima

Cálculo de incertidumbre

$$u_E = \sqrt{(u_M)^2 + (u_{re})^2 + (u_{rf})^2 + (u_{le})^2 + (u_{MRC})^2} \quad (4)$$

Donde

u_M = mediciones

u_{Re} = resolución del instrumento

u_{rf} = ruido fotométrico

u_{le} = luz extraviada

u_{MRC} = Material de Referencia Certificado

Expandir la incertidumbre con un factor de cobertura $k = 2$, al 95.45 %, de acuerdo a la ecuación 8:

$$U = k(u_E) \quad (5)$$

Calificación

Llevar a cabo la calificación funcional y de operación.

5. ENTREGABLES

- Determinación del error e incertidumbre asociada a cada parámetro del equipo.
- Reportar el resultado del mensurando con la incertidumbre expandida asociada.

Análisis y conclusiones de los resultados obtenidos

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. “Good Laboratory Practice”- The United Kingdom Compliance Programme”; UK Department of Health 1989.
2. “Good Laboratory Practice for nonclinical Laboratory Studies”; Food and Drug Administration (FDA); 21 CFR Ch 1 Part 58.
3. “General Criteria of Competence for Calibration and Testing Laboratories”; NAMAS Accreditation Standard M10;March 1989 Edition 1.
4. “General requirements for the competence of calibration and testing laboratories”; ISO/IEC Guide 25, 3rd De., 1990 (new version in draft stage).
5. “Quality Systems –Model for quality assurance in design, development, production, installation and servicing”, BS EN ISO 9001:1994.
6. “The Application of GLP Principles to computer Systems”; GLP Advisory Leaflet Number 1; UK Department of Health 1995.
7. “GLP Consensus Document – The Application of the Principles of GLP to Computerised System” Environment monograph No. 116 OECD 1995.
- 8.- Guía Técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de espectrofotometría ultravioleta-visible. CENAM-ema Abril 2008
- 9.- Guía sobre la calificación de instrumentos analíticos. CENAM
- 10.- Guía técnica de trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de espectrofotómetros UV-vis CENAM- ema

ANEXO

I.- Conocimientos previos

Calibración de un espectrofotómetro

Calibración es la operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de patrones de medida y los correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permite obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

El método de comparación directa es usado para la calibración de espectrofotómetros Uv-vis y consiste en conocer la diferencia entre el resultado de una medición obtenida por el instrumento para cada una de las escalas y el valor de referencia del MRC

Calificación

Los equipos utilizados para el análisis químicos deben funcionar de acuerdo con los propósitos previamente establecidos. El proceso de calificación de equipo consiste en establecer que la especificación operación es apropiada para el uso establecido y que el instrumento funciona de acuerdo a su especificación.

El proceso de calificación del equipo consiste en cuatro etapas: Calificación del diseño (CD), calificación de instalación(CI), calificación operacional (CO) y calificación de funcionamiento (CF):

II.- Cuestionario

5.1 Cuestionario

1. ¿Cuáles son las fuentes de error sistemático y cuáles de error aleatorio?
2. ¿Qué acciones puede tomar para disminuir el error del instrumento?
3. ¿Cómo se da trazabilidad al resultado de la calibración?
4. Si desea ocupar el instrumento para preparar una curva de calibración ¿le es útil?
Justifique su respuesta.
5. Que datos de la calibración son útiles para la calificación del instrumento.

III.- Preparación de reactivos*

Esta práctica no cuenta con preparación de reactivos

IV.- Disposición de residuos

Esta practica no genera residuos

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

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de _____

PRÁCTICA 8 CALIBRACIÓN DE UN INSTRUMENTO USANDO CURVA DE CALIBRACIÓN

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

1.- Conocer como mantener la trazabilidad metrológica y estimar la incertidumbre en medidas instrumentales donde se usan curvas de calibración.

➤ 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.
- 8.- Obtener la curva de calibración
- 9.- obtener el valor de la concentración de la solución problema y su incertidumbre
- 10.- Informar la carta de trazabilidad

CUESTIONARIO

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

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:

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

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

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

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

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

donde:

A_0 = absorbancia del problema.

B_0 = intersección de la curva de calibración ajustada.

B_1 = pendiente de la curva de calibración ajustada.

Por lo que,

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

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

$$C = C_0 \cdot f_d \cdot f_c \tag{6}$$

Donde:

- C = mensurando (concentración del analito).
- C₀ = 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).

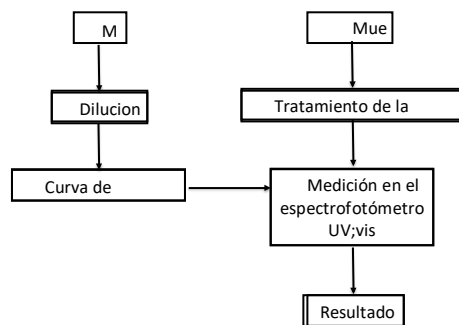


Fig. 1. Diagrama de bloques para una medición realizada con un espectrofotómetro UV-vis

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 C₀ obtenida como respuesta del instrumento, u(C₀); 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(C₀)

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(C₀) 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 (C₀) 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:

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

donde:

$u(i)$ = incertidumbre de C_0 , obtenida de la curva de calibración.
 S = desviación estándar residual.
 B_1 = pendiente de la curva calibrada.
 P = número de repeticiones para obtener C_0 .
 N = número de medidas en la curva de calibración.
 C_0 = mensurando obtenido del instrumento a través de la curva de calibración.
 C = valor medio de los diferentes valores de la curva de calibración.
 S_{XX} = suma de las diferencias entre el valor medio de la curva de calibración y cada uno de los valores de los puntos de la curva.

Partiendo de la curva ajustada como:

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

donde:

A_j = medidas de absorbancia de cada una de las concentraciones de la curva de calibración.
 B_0 = ordenada al origen.
 B_1 = pendiente de la curva de calibración.
 C = cada una de las concentraciones correspondientes a las absorbancias de la curva de calibración.
 e_j = error residual.

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

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

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

Incetidumbre 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.

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

Incertidumbre del blanco, $u(B)$

Solo si el método aplica la corrección del blanco en la ecuación del resultado final, de lo contrario este componente no es tomado en cuenta. Una vez tomada la serie de lecturas del blanco en la magnitud a medir, la incertidumbre corresponderá a una incertidumbre de tipo A.

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

donde:

u_B = incertidumbre del blanco.

$s(x)$ = 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, $u(\text{resolución})$; 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:

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

Donde:

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

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

(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.

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

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.

$$u_T = \frac{[(T - T_{20}) \cdot \alpha \cdot V]}{k} \quad (21)$$

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, $u(fc)$

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,

$$f_c = \frac{C_{MRC}}{C_{exp}} \quad (22)$$

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

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

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 NH_4OH .

Para la preparación de las disoluciones de la curva de calibración, colocar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH_4OH a 5 matraces volumétricos de 10 mL; posteriormente colocar 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 mL de la disolución de sulfato de cobre (II) preparada en cada uno de los matraces volumétricos, respectivamente; y por último aforar con H_2O destilada cada matraz volumétrico

Para la preparación del blanco, tomar 1.0 mL de la disolución 1:1 de NH_4OH y colocarla en un matraz volumétrico de 10 mL y aforar con H_2O destilada.

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>

**PRÁCTICA 9
ANÁLISIS TÉRMICO
CALIBRACIÓN Y USO DE UN CALORIMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO**

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 1.-Conocer el uso de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la certificación de materiales de referencia en pureza
- 2.-Caracterizar el DSC para poder acreditarse para la determinación de pureza de sustancias orgánicas en un intervalo del 98.5 % mol a 100.0 % mol

➤ **PROBLEMA**

¿Cuál es el error y la incertidumbre asociada al DSC?

➤ **REACTIVOS**

| | |
|-----------------------------|--|
| Indio, Zinc o Estaño, plomo | |
| | |
| | |

*Ver Anexo

➤ **EQUIPO**

| | |
|-----|--|
| DSC | |
| | |
| | |

Material por equipo

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
| | | | |
| | | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para definir la escala de temperatura y fijar la ordenada para que trabajar con tasas de flujos de calor conocidas, es necesario calibrar las coordenadas de temperatura y flujo de calor con materiales certificados en el intervalo de interés.

1.- Calibración Tau lag

Los materiales se fusionan a tres diferentes velocidades de calentamiento. Al trazar las temperaturas de fusión frente a las tasas de calentamiento, se obtiene el tiempo de retraso entre la temperatura de referencia y la temperatura del horno. De estos valores se calcula la dependencia de la temperatura Tau lag, aplicando las correcciones correspondientes de modo que la temperatura de inicio sea independiente de la velocidad de calentamiento.

2.- Calibración flujo de calor y temperatura.

Las temperaturas de entrada y las áreas bajo la curva de fusión del material de referencia a la velocidad de calentamiento empleada fueron ingresadas en el software. La desviación es mostrada electrónicamente y calcula el software el valor certificado es calculado automáticamente. La nueva configuración se compara con el estándar para probar la idoneidad para el propósito del instrumento analítico.

Tratamiento de datos.

Coloca en una tabla los niveles de pureza e incertidumbre

| Nivel de impureza (mol %) | Incertidumbre expandida (mol %) |
|------------------------------|------------------------------------|
| | |
| | |
| | |
| | |

Incertidumbre

Para la determinación de pureza las fuentes de incertidumbre son tres: precisión del DSC, el sesgo del DSC y las aportadas por el MRC

Precisión del DSC: masa de la muestra (3- 4 mg), línea base, nivel de impureza, línea base, corrección del blanco, límites de integración, tipo y forma de la muestra, referencia cruzada, enfriamiento nitrógeno líquido

Sesgo del DSC: velocidad de calentamiento (constante 1.3 °C/min), purga, tipo de gas y flujo (nitrógeno) (80/200 mL/min), características cracible, calibración, velocidad de la muestra.

Las fuentes de incertidumbre de calibración: calibración flujo de calentamiento, temperatura de calibración y calibración Tau Lag

Incertidumbre por MRC: homogeneidad, estabilidad e incertidumbre del MRC, tamaño de partícula y distribución.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AST E-928 Estándar Test Methods for Purity by Differential Scanning Calorimetry

Torma F. The use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) for the certification of pure Reference Materials. LGC

Nieto de Castro, C.A., M.J.V. Lourenco, M.O. Sampaio

Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurement. *Thermochimica acta* 347 (2000) 85-91

E. Gmelin, S.M Sarge. Temperature, heat, and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermochimica acta* 347 (2000) 9-13

ANEXO

I.- Conocimientos previos

Los materiales de alta pureza con confiabilidad y valores certificados con trazabilidad son esenciales para llevar a cabo mediciones químicas de alta exactitud. La pureza de compuestos orgánicos es generalmente certificada por combinaciones de resultados de algunas técnicas analíticas tales como cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), cromatografía de gases (GC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ninguna de estas técnicas son métodos analíticos primarios y tienen sus propias limitaciones. La combinación de valores puros corregido por humedad, residuo de solventes y residuos inorgánicos proporcionan el mejor estimador posible para determinar pureza de una sustancia orgánica.

El DSC es una herramienta conveniente para evaluar pureza con una mínima muestra y puede ser automatizada. El análisis de pureza está basado en la ley de van't Hoff de la depresión del punto de fusión. Impurezas eutécticas menores al punto de fusión de un sistema eutéctico. Los materiales puros muestran curvas de fusión pronunciadas que se amplían a medida que aumentan el nivel de impurezas.

Para certificar material de referencia puro mediante DSC se requiere calibrar el instrumento, validar el método para determinar la pureza de sustancias orgánicas y desarrollar el modelo de incertidumbre. Lo anterior para asegurar que las medidas hechas por el DSC son trazables al sistema internacional de unidades.

II.- Cuestionario

- 1.- ¿ A que se refiere la calibración Tau Lag?
- 2.- ¿ Cuáles son los factores que contribuyen a la incertidumbre?
- 3.-¿Qué otras propiedades pueden considerarse para un material usando DSC?
- 4.- ¿ A qué tipo de sustancia aplica el DSC para la determinación de pureza
- 5.- ¿ qué otro tipo de normas de referencia puedes usarse y en que momentos?

III.- Preparación de reactivos*

Esta práctica no requiere reactivos

IV.- Disposición de residuos

Esta práctica no genera residuos

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

VI.- Reglamento para los Estudiantes y Profesores de los Cursos Experimentales del Departamento de _____

**PRÁCTICA 10
EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO
ENSAYOS DE APTITUD.**

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

- 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**

¿Cuál es el desempeño de cada equipo en la implementación del método de prueba “Titulación ácido fuerte, base fuerte”?

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

| | |
|------------------------------|----------------------------------|
| Agua destilada | Hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M* |
| Ácido clorhídrico (HCl) 0.1M | |
| | |

*Ver Apéndice II

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

| | |
|-------------------|---------------|
| Balanza analítica | Medidor de pH |
| Agitador | Bureta |
| | |

| | | | |
|-------------------------|---|--------------------------|---|
| Material por equipo | | | |
| Pipeta volumétrica 5 mL | 4 | Bureta 50 mL | 1 |
| | 8 | Matraz Erlenmeyer 500 mL | 2 |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

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.

- 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.
- 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]

- 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.
- 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.

Apéndice I: Conocimientos previos

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.

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.

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.

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

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.

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.

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) y la desviación estándar de la prueba de desempeño σ .

$$S_s \leq 0.3\sigma \quad (6)$$

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

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, homogeneizar 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.

➤ 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 _____