



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

## INCERTIDUMBRE EN MATERIAL VOLUMÉTRICO

**TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS  
DE EDUCACIÓN CONTINUA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:  
OSCAR ESPEJEL MALDONADO**



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m342622



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO

Presidente      **Prof. María de los Ángeles Olvera Treviño.**

Vocal            **Prof. María Estela de la Torre Gómez Tagle.**

Secretario      **Prof. Adolfo García Osuna.**

1er Suplente    **Prof. Filiberto Rivera Torres.**

2do Suplente    **Prof. Sara Elvia Meza Galindo.**

Sitio en donde se desarrollo el tema:

**Laboratorio de Metrología, Facultad de Química.**

Asesor:

**M. en C. María de los Ángeles Olvera Treviño.**



---

Sustentante:

**Oscar Espejel Maldonado.**



---

## AGRADECIMIENTOS

### A MIS PADRES:

Se que la vida entera no me alcanzara para agradecer todos los esfuerzos que hicieron para que realizara una carrera profesional, a Ti Papa por estar hoy conmigo y a Ti Mama por que siempre estas en mis pensamientos. Hoy solo puedo decir que los quiero mucho. Gracias.

Miguel Espejel y Ma. Elena Maldonado.

### A MIS HERMANOS:

Por estar conmigo, por que se que siempre puedo contar con ustedes, por reír mis alegrías y llorar mis tristezas quiero decirles que este logro también es suyo.

Gabriela y Miguel Ángel.

### A MI ESPOSA:

Hoy quiero compartir contigo lo que algún día compartiste conmigo, quiero agradecerte tu tiempo, comprensión y ayuda, y por estar a mi lado cuando mas te he necesitado. Gracias por todo.

Fabiola Enciso.

### A MI HIJO:

Por ser mi esperanza, la luz que ilumina mi camino y la razón para seguir adelante.

Erick Fabián.

### A USTED:

Por los sabios consejos que me ha brindado, por su apoyo incondicional y por escucharme cuando lo he necesitado. Gracias por todo.

E.E.T.

# ÍNDICE

Capítulo	Página
1. Introducción.	5
2. Definiciones.	7
3. Características y Clasificación del Material Volumétrico.	9
3.1 Características.	
3.1.1 Vidrio.	
3.1.2 Plástico.	
3.2 Clasificación.	
3.2.1 Clasificación dependiendo de su capacidad.	
3.2.2 Clasificación en base a su exactitud.	
3.2.3 Clasificación de acuerdo a su función o forma de calibración.	
3.3 Lectura del menisco	
3.4 Técnicas de vaciado en pipetas	
4. Reflexiones sobre Medición.	17
5. Trazabilidad de la Medición.	19
6. Incertidumbre en las Mediciones.	21
6.1 Concepto de incertidumbre de medición.	
6.2 Generalidades de incertidumbre.	
6.3 Política.	
6.4 Política temporal.	
7. Calibración de Material Volumétrico.	26
7.1 Método Gravimétrico.	
7.1.1 Descripción del procedimiento.	
7.1.2 Cálculos.	
7.2 Método Volumétrico.	
7.2.1 Descripción del procedimiento.	
7.2.2 Cálculos	
8. Incertidumbre en la Calibración de un Matraz Volumétrico.	31
8.1 Principio de Medición y Mensurando	
8.2 Identificación y Organización de las fuentes de incertidumbre	
8.2 .1 Medición de la masa del recipiente Vacío.	
8.2.2 Medición de la masa del recipiente con agua	

8.2.3	Cálculo de la densidad del agua.	
8.2.4	Densidad del aire.	
8.2.5	Densidad de las pesas de la balanza.	
8.2.6	Coefficiente de expansión cúbica del vidrio.	
8.2.7	Temperatura del agua.	
8.3	Organización de las fuentes de incertidumbre.	
8.4	Cuantificación y Reducción.	
8.4.1	Medición de la masa del recipiente Vacío.	
8.4.2	Medición de la masa del recipiente con agua.	
8.4.3	Cálculo de la densidad del agua.	
8.4.4	Cálculo de la densidad del aire.	
8.4.5	Densidad de las pesas de la balanza.	
8.4.6	Coefficiente de expansión cúbica del vidrio.	
8.4.7	Temperatura del agua.	
8.5	Combinación.	
8.5.1	Masa del recipiente vacío.	
8.5.2	Masa del recipiente con agua.	
8.5.3	Densidad del agua.	
8.5.4	Densidad del aire.	
8.5.5	Coefficiente de expansión cúbico.	
8.5.6	Densidad de las pesas de la balanza.	
8.5.7	Temperatura.	
8.6	Grados de libertad.	
8.7	Incertidumbre expandida, Informe del resultado.	
8.8	Discusión de los resultados de la incertidumbre en la calibración.	
9.	Uso de Certificados de Calibración.	43
9.1	Contenido de los certificados.	
9.2	Beneficios.	
9.2.1	Correcciones.	
9.2.2	Incertidumbre.	
9.2.3	Evidencia de calibración.	
9.2.4	Evidencia de trazabilidad.	
9.3	Precauciones al usar un certificado de calibración.	
9.4	Contenido mínimo de un certificado de calibración.	
10.	Bibliografía.	46
	Anexo A.	47

## 1. INTRODUCCIÓN.

La historia ha demostrado que el volumen es una magnitud que siempre ha formado parte de todo conjunto metrológico por muy incipiente que éste sea.

En los tiempos en los que el cuerpo del hombre era utilizado para medir todo lo conocido, las medidas de volumen no compartían esta realidad.

Las mediciones de líquidos tales como la leche, agua, etc. Así como los granos eran motivo de controversias tanto para efectuar el pago por algún servicio recibido como para intercambiarlos.

Las mediciones de volumen, consideradas muy importantes en las transacciones comerciales, son tan antiguas como la civilización misma, pero muy pocas unidades de medida de aquellos tiempos han perdurado hasta nuestro tiempo.

Con el avance de la ciencia en los siglos XVIII y XIX se hizo necesario tener unidades de medida comúnmente aceptadas, ya que la ínter comparación de resultados entre los patrones era muy difícil.

Debido a la diversidad de sistemas de unidades empleados fue necesario definir las unidades de medida patrón, de tal manera que los resultados de las mediciones de alta exactitud pudieran ser comparables.

Los primeros patrones fueron objetos físicos que definían la unidad correspondiente a una propiedad física (el metro como barra patrón y el kilogramo).

Los primeros patrones de medición de volumen fueron contenedores que se hicieron empleando los materiales que se tenían a su alcance, lo cual permitió que rápidamente fueran falsificados con la idea de obtener ventajas ilícitas, se deterioraban fácilmente con el paso del tiempo y frecuentemente se violaban los sellos y herrajes, el mal uso provocaba que en poco tiempo quedaran inservibles, además era común que desaparecieran.

Para evitar estos problemas, los patrones de medición de volumen fueron esculpidos en piedra, fundidos en metales pesados y encadenados a las paredes de los castillos y ayuntamientos, aun así desaparecían cuando así era conveniente. Para evitar la falsificación se fabricaron en metales caros para la época y con un acabado frecuentemente artístico.

Con el uso del sistema métrico, desaparecieron estos patrones y aparecieron las unidades de volumen y capacidad.

En 1901 se definió el litro como el volumen ocupado por un kilogramo de agua pura a su máxima densidad, a presión atmosférica a nivel del mar, posteriormente se demostró en base a pruebas que el litro así definido excedía en 28 millonésimas al decímetro cúbico.

Para evitar las consecuencias de una posible confusión entre el decímetro cúbico y el litro, en 1964 la duodécima conferencia general de pesas y medidas incorpora la definición del litro de 1901 y declara que la palabra litro puede ser usada como un nombre especial de decímetro cúbico y recomienda que no sea utilizada para expresar los resultados de medidas de volumen de alta exactitud.

Es muy común que el Químico o el Técnico analista considere como verdadero el volumen medido a la marca de matraces y pipetas sin haber determinado su confiabilidad, sin embargo, aun cuando el material volumétrico está clasificado de acuerdo a sus características de exactitud, es importante obtenerlo con certificado de calibración o calibrarlo de nuevo, durante su uso, esto para asegurar la continuidad de la validez de sus mediciones, que es precisamente el objetivo de su calibración.

Existen varios factores que pueden influir en la exactitud y repetibilidad de una medición volumétrica, entre ellos la temperatura, el método de lectura, la limpieza del material, la habilidad del operador, las condiciones ambientales, etc.

La unidad de volumen es el litro (L) el cual se definió como el volumen ocupado por una masa de 1 kg de agua pura a la temperatura de su densidad máxima (3,98°C) y 1 atmósfera de presión.

El mililitro (mL) es definido como la milésima parte de un litro y es ampliamente usado en los casos en donde el litro representa un volumen inconvenientemente grande.

En la actualidad se piensa que los procedimientos de fabricación de los instrumentos de medida usados en volumetría son lo suficientemente buenos para asegurar la exactitud de los volúmenes indicados, sin embargo es conveniente someter los instrumentos a calibración, sobre todo después de largos periodos de uso.

Realizar adecuadamente la calibración de material volumétrico es esencial para obtener datos analíticos exactos, y juegan un papel vital en la operación de la mayoría de los laboratorios. La mayoría de los sistemas de calidad y los cuerpos de acreditación ahora requieren que el material volumétrico esté calibrado o certificado (el término que actualmente se utiliza es de ínter cambiabilidad) donde es necesario mediciones de importancia crítica.

Existe una gran variedad de recipientes volumétricos, de diferentes formas, tamaños, capacidades y materiales de contracción.

## 2. DEFINICIONES<sup>1</sup>.

### **Densidad:**

La densidad de un cuerpo se define como la razón de su masa  $m$  a su volumen  $v$ .

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

### **Error de Paralaje:**

Error en el que se incurre al leer la escala de un instrumento cuando no se haya rigurosamente en el mismo plano que lo que se mide.

### **Error de Medición:**

Es el resultado numérico de una medición menos un valor verdadero del mensurando.

### **Líquido de Prueba:**

Es el fluido utilizado para la calibración de un recipiente volumétrico (normalmente se utiliza agua).

### **Marca de Aforo o calibración:**

Línea u otra marca sobre el dispositivo indicador que corresponde a uno o más valores definidos de la cantidad medida.

### **Patrón:**

Medida materializada, aparato o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores conocidos de una magnitud para transmitirlos por comparación a otros instrumentos de medición.

### **Patrón Volumétrico:**

Medida materializada destinada a definir o reproducir la unidad del  $\text{dm}^3$  (litro) o un múltiplo o submúltiplo de éste para transmitirlos por comparación a otras medidas volumétricas.

### **Punta de descarga:**

Es aquella que permite desalojar el líquido contenido en los utensilios o recipientes y que define el tiempo de entrega (pipetas o buretas).

### **Tiempo de entrega:**

Es aquel en el cual un utensilio o recipiente graduado para entregar, desaloja el volumen total contenido (por lo regular lo tiene indicado en el mismo utensilio).

### **Recipiente Volumétrico:**

Es aquel destinado a contener o medir volúmenes determinados de líquidos y dependiendo de su uso y forma se les denomina: vaso de precipitado, matraz, bureta, pipeta, probeta, tubo, etc.

---

<sup>1</sup> Definiciones tomadas de la Referencia[9]

**Recipiente volumétrico aforado:**

Es aquel que sólo tiene una marca de graduación que indica la capacidad total de contener del recipiente.

**Recipiente Volumétrico graduado:**

Es aquel que tiene varias marcas de graduación equidistantes o no y que permite obtener lecturas a diferentes niveles en todo el intervalo de la capacidad total del recipiente.

**Temperatura de referencia:**

La temperatura de referencia debe considerarse a 293 K (20°C) para la corrección de los valores en el cálculo del volumen real contenido en los utensilios o recipientes empleados a temperaturas diferentes a la referencia, deben consultarse las tablas correspondientes.

**Volumen Nominal:**

Es el volumen teórico de la medida volumétrica.

**Volumen Convencionalmente Verdadero:**

Es el volumen real de la medida volumétrica.

**Calibración:**

Conjunto de operaciones que establecen bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores indicados por un aparato o sistema de medición o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones.

**Trazabilidad:**

Propiedad del resultado de una medición o de un patrón, tal que ésta puede ser relacionada a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

**Incertidumbre:**

Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

**Mensurando:**

Magnitud particular sujeta a medición.

**Exactitud:**

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

**Tolerancia (Error Máximo Tolerado):**

Es la máxima desviación del valor nominal (Volumen teórico de la medida volumétrica) del utensilio o recipiente

### 3. CARACTERÍSTICAS Y CLASIFICACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO.

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS<sup>2</sup>

Un material universal, que cumpla con todas las exigencias del laboratorio, no existe. Se tiene que elegir entre vidrio y plástico según la aplicación y el tipo del producto, teniendo en cuenta las propiedades específicas de estos materiales y el aspecto económico.

##### 3.1.1 Vidrio

El vidrio se distingue por su buena resistencia química frente al agua, soluciones, ácidos, bases y disolventes orgánicos, sobrepasando en este aspecto a la mayoría de los plásticos. Únicamente es atacado por ácido fluorhídrico y, a elevadas temperaturas, por bases fuertes y ácido fosfórico concentrado. Otras ventajas del vidrio son la estabilidad de forma, incluso a elevadas temperaturas, y su alta transparencia.

###### 3.1.1.1 Vidrio de soda (*soda lime*):

Presenta buenas propiedades químicas y físicas. Es adecuado para productos que usualmente solo tienen que resistir esfuerzos químicos por corto tiempo y no deben soportar cargas térmicas altas (por Ej. pipetas, tubos para cultivo).

###### 3.1.1.2 Vidrio de boro silicato:

El vidrio de boro silicato presenta muy buenas propiedades químicas y físicas. Se utiliza para campos de aplicación en los que junto a una muy buena resistencia química se exija una muy alta resistencia al calor y a los cambios de temperatura, así como una alta resistencia mecánica (por ejemplo: elementos de montaje de equipos químicos, matraces de fondo redondo, vasos de precipitados).

Al trabajar con vidrio se deben tener en cuenta las limitaciones de este material frente a cambios de temperatura o esfuerzos mecánicos y se han de tomar estrictas medidas de precaución, algunas de ellas son las siguientes:

- Realizar las acciones exotérmicas, como diluir ácido sulfúrico o disolver hidróxidos alcalinos sólidos siempre bajo agitación y refrigeración.
- No calentar material volumétrico como por ejemplo matraces aforados y probetas graduadas, sobre placas calefactoras.
- No someter los aparatos de vidrio a cambios bruscos de temperatura. Por tanto, no retirarlos todavía calientes de la estufa de secado ni colocarlos calientes sobre una superficie fría o húmeda.
- Montar los equipos de forma firme y sin tensiones con un material de soporte adecuado.

---

<sup>2</sup> Referencia [6]

### 3.1.2 Plásticos

Junto al vidrio, los plásticos desempeñan una función muy importante en los laboratorios, por ejemplo:

#### **3.1.2.1 Poliestireno (PS):**

El poliestireno es gracias a su estructura amorfa, transparente, dura, quebradiza y de dimensiones estables. PS tiene una resistencia química buena para soluciones acuosas pero ésta disminuye cuando se usan solventes. Una desventaja es su estabilidad térmica baja y su tendencia a corroer bajo presión.

#### **3.1.2.2 Copolímero de acril-butadieno-estireno (ABS):**

Sus propiedades químicas y su estabilidad térmica son superiores a las del poliestireno.

## 3.2 CLASIFICACIÓN<sup>3</sup>

Los materiales volumétricos de vidrio se clasifican en diferentes formas a continuación se describen algunas de ellas y sus características:

### 3.2.1 Clasificación dependiendo de su Capacidad:

#### **3.2.1.1 Micro volúmenes:**

Se consideran los recipientes para transferir o contener volúmenes menores a 1 mL. Ejemplos: micro jeringas utilizadas en HPLC y micro pipetas de pistón.

#### **3.2.1.2 Pequeños volúmenes:**

Se consideran recipientes volumétricos de vidrio o plástico para laboratorio destinados a transferir o contener volúmenes entre 1 mL y 2000 mL. Ejemplos: pipetas, matraces y buretas.

#### **3.2.1.3 Grandes volúmenes:**

Se consideran los recipientes para transferir o contener volúmenes mayores a 2000 mL, normalmente fabricados en materiales metálicos, por ejemplo: jarras patrón.

### 3.2.2 Clasificación en base a su exactitud:

Los recipientes volumétricos de vidrio deben cumplir con ciertas especificaciones y requisitos generales de fabricación y de exactitud que se encuentran detallados en Normas Oficiales y que deben ser cumplidas estrictamente por los fabricantes.

Los recipientes volumétricos comerciales se clasifican en varias categorías que dependen básicamente de la tolerancia aceptada para la calibración:

---

<sup>3</sup> Referencia [6]

### **3.2.2.1 Recipientes certificados:**

Los recipientes certificados son de muy buena calidad en cuanto al material utilizado en su construcción y de la más alta exactitud, son calibrados bajo especificaciones clase A y cada pieza es distribuida con un número de serie y un certificado individual que garantiza su calibración.

### **3.2.2.2 Recipientes clase A:**

Los recipientes clase A son fabricados con el mismo error máximo tolerado que los recipientes certificados, pero no se distribuyen con certificado. Cada instrumento debe ser marcado con la letra A que significa que cumple con sus requisitos de construcción y exactitud.

### **3.2.2.3 Recipientes clase B:**

Son conocidos también como grado estudiante. El propósito general de los recipientes clase B es el mismo que el de los recipientes clase A, sin embargo son fabricados y calibrados con errores que generalmente corresponden a un límite de error de dos veces el de los recipientes clase A.

Notas:

- 1.- Cada laboratorio es responsable de asegurar que el material volumétrico utilizado es de tipo y clase apropiado para mantener sus requerimientos de medición.
- 2.- El material volumétrico clase A solo es necesario utilizarlo cuando la realización del método es crítico y, donde se requiera, el material volumétrico clase A debe calibrarse de acuerdo a las tolerancias clase A.

### **3.2.3 Clasificación de acuerdo a su función o la forma de calibración.**

Los recipientes volumétricos que lo requieran deben tener marcado IN para contener y EX para entregar, estas notaciones son internacionalmente aceptadas, sin embargo los recipientes volumétricos de vidrio fabricados en Estados Unidos son designados TC para contener y TD para entregar, los fabricados en México son designados PC para contener y PE para entregar.

Los recipientes deben ser calibrados en la modalidad para entregar o para contener según lo especifique el instrumento.

### **3.2.3.1 Matracas volumétricos:**

Estos recipientes tienen un cuello alargado y lo suficientemente estrecho lo que permite que pequeñas variaciones de volumen, produzcan diferencias notables en la altura del menisco, lo que permite disminuir el error de lectura.

Los matraces volumétricos generalmente son calibrados para contener el volumen especificado cuando se llenan hasta la línea grabada sobre el cuello.

### **3.2.3.2 Pipetas:**

Las pipetas son instrumentos que sirven para medir pequeños volúmenes de líquidos; los hay de varias clases pero las principales son las:

#### **3.2.3.2.1 Pipetas Volumétricas:**

Son tubos de vidrio con un ensanchamiento central, la parte inferior termina en una boca estrecha de forma aguda. El volumen indicado está comprendido entre la línea de aforo y la parte inferior cuando el líquido se deja salir libremente considerado el tiempo de escurrimiento indicado en normas.

#### **3.2.3.2.2 Pipetas Graduadas:**

Son tubos de vidrio estirados en un extremo para reducir la salida del líquido, tienen una graduación que subdivide el volumen nominal.

#### **3.2.3.2.3 Pipetas Automáticas:**

Las pipetas automáticas son instrumentos que están constituidos por un embolo que es controlado por un botón y una punta dosificadora desmontable que es colocada en el extremo inferior de la pipeta, tiene como propósito general muestrear y dosificar volúmenes exactos de líquido.

Existen de uno o de dos componentes (topes), aunque las más comunes son las de dos componentes. Su principio de funcionamiento es por desplazamiento de aire a través del cuerpo de la pipeta con la ayuda de un émbolo que se coloca en la posición media (primer tope) o en la inferior (segundo tope). Este tipo de pipetas tienen la capacidad de controlar con un simple botón la succión y entrega de líquido y la liberación de la punta dosificadora. Se considera que las pipetas automáticas son adecuadas por sus características de repetibilidad pero no de exactitud.

### **3.2.3.3 Buretas:**

Tienen la forma de un cilindro, de diámetro uniforme en la parte graduada y generalmente subdividida, la parte inferior está provista de una llave de vidrio esmerilada, que permite regular la velocidad de salida del líquido.

### **3.2.3.4 Probetas Graduadas:**

Son cilindros de diversos diámetros, cerrados en su parte inferior, la cual tiene un ensanchamiento o base y provistas en la parte superior de un canal para facilitar el vaciado de los líquidos.

Los utensilios y recipientes deben cumplir con las tolerancias indicadas en las tablas siguientes (Tabla 1 y Tabla2), de acuerdo a su clase y capacidad nominal.

Tabla 1.-Tolerancias en la capacidad de material volumétrico clase A<sup>4</sup>

Valor nominal Clase A	Matraz Volumétrico (mL)	Pipetas Volumétricas (mL)	Pipetas Graduadas (mL)	Probetas (mL)	Buretas (mL)
1 mL	-	± 0.008	± 0.006	-	± 0.01
2 mL	-	± 0.01	± 0.01	-	± 0.01
3 mL	-	-	-	-	-
4 mL	-	-	-	-	-
5 mL	± 0.025	± 0.015	± 0.03	-	± 0.01
10 mL	± 0.025	± 0.02	± 0.065	-	± 0.02
15 mL	-	-	-	-	-
20 mL	-	± 0.03	-	-	-
25 mL	± 0.04	± 0.03	± 0.1	-	± 0.03 ± 0.05
50 mL	± 0.06	± 0.05	-	-	± 0.05
100 mL	± 0.10	± 0.08	-	-	± 0.05
200 mL	± 0.15	± 0.1	-	-	-
250 mL	± 0.15	-	-	-	-
500 mL	± 0.25	-	-	-	-
1000 mL	± 0.40	-	-	-	-
2000 mL	± 0.60	-	-	-	-

Tabla 2.-Tolerancias en la capacidad de material volumétrico clase B<sup>5</sup>

Valor nominal Clase B	Matraz Volumétrico (mL)	Pipetas Volumétricas (mL)	Pipetas Graduadas (mL)	Probetas (mL)	Buretas (mL)
1 mL	-	± 0.015	± 0.01	-	± 0.02
2 mL	-	± 0.02	± 0.02	-	± 0.02
3 mL	-	-	-	-	-
4 mL	-	-	-	-	-
5 mL	± 0.05	± 0.03	± 0.05	± 0.1	± 0.02
10 mL	± 0.05	± 0.04	± 0.1	± 0.2	± 0.05
15 mL	-	-	-	-	-
20 mL	-	± 0.06	-	-	-
25 mL	± 0.08	± 0.06	± 0.2	± 0.5	± 0.05 ± 0.1
50 mL	± 0.12	± 0.1	-	± 1	± 0.1
100 mL	± 0.20	± 0.15	-	± 1	± 0.1
200 mL	± 0.30	± 0.2	-	-	-
250 mL	± 0.30	-	-	± 2	-
500 mL	± 0.50	-	-	± 5	-
1000 mL	± 0.80	-	-	± 10	-
2000 mL	± 1.20	-	-	± 20	-

<sup>4</sup> Tabla tomada de la referencia [10]

<sup>5</sup> Tabla tomada de la referencia [10]

### 3.3. LECTURA DEL MENISCO<sup>6</sup>

En todos los materiales donde el volumen esté limitado por un menisco, la lectura o el ajuste se hace en el punto más bajo del mismo.

Para que el punto más bajo pueda ser observado, es necesario oscurecer su contorno con algún material, colocado por detrás y justamente abajo del menisco, lo cual hace que el perfil se destaque al ser contrastado con un fondo claro.

El ajuste inicial no se hace por encima ni por debajo de la línea de graduación. La posición del punto inferior del menisco, con respecto a la línea, debe quedar en un plano horizontal que pase por el centro de la línea de graduación (ver figura 1).

La posición del menisco se obtiene ajustándolo en el centro de la elipse que forma la línea de graduación cuando es observada desde un plano inferior y mirándolo hacia arriba.

Un ejemplo de la manera correcta de leer el menisco es la lectura del volumen entregado por una bureta en la figura 2 se observa en la parte de la izquierda como la línea encontrada en la parte posterior de algunas buretas puede ser útil para la lectura, la parte derecha de la figura encontramos que otra posibilidad es el colocar un pedazo de papel oscuro en la parte posterior de la bureta para ayudar a visualizar el menisco.

Es importante que el analista se encuentre de frente a la marca de aforo ya que la variación en la posición del observador puede ocasionar errores en la lectura, ver Figura 3 (posición del observador para observar marca de aforo).

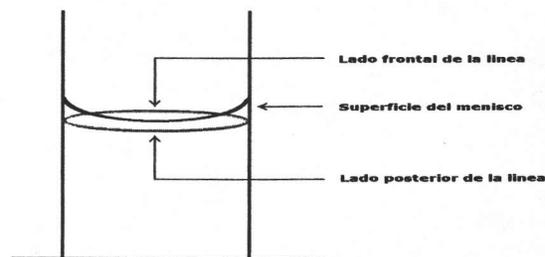
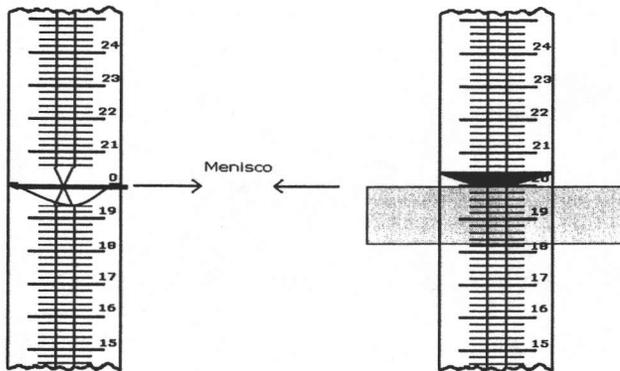


Figura 1. Identificación del menisco

<sup>6</sup> Referencia [11]



Leyendo con la línea de fondo

Leyendo usando una pieza de papel

Figura 2. Lectura del menisco

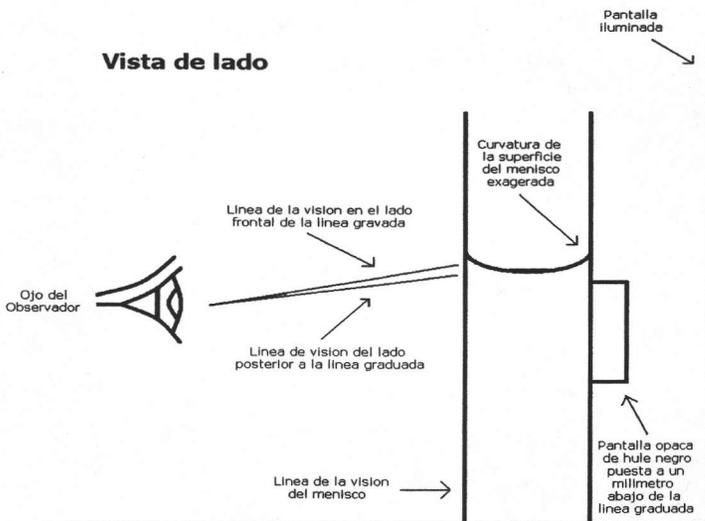


Figura 3. Posición del observador para observar marca de aforo

### 3.4. TÉCNICAS DE VACIADO EN PIPETAS

Para el vaciado deberá estar ligeramente inclinado el matraz para que la punta de la pipeta entre en contacto con el interior del matraz por debajo de la línea esmerilada, sin que haya movimiento de uno contra el otro mientras se hace la entrega.

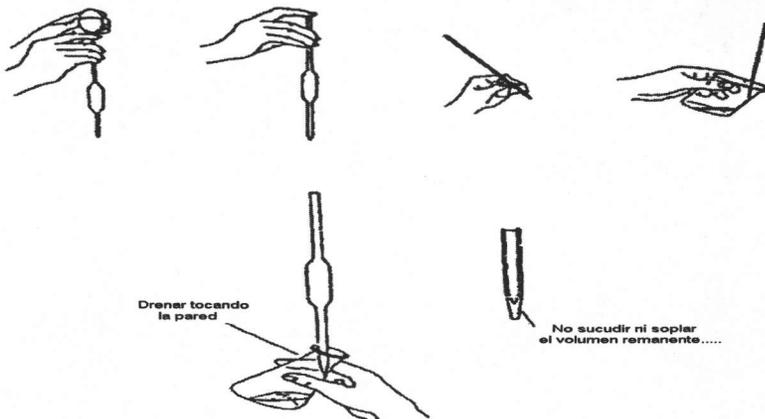


Figura 4. Técnicas de vaciado

#### 4. REFLEXIONES SOBRE MEDICIÓN<sup>7</sup>.

Una vez que nos percatamos de la necesidad vital de medir, vale la pena considerar algunos hechos relacionados con el proceso de medir. Como ilustración, se considerara la medición del tiempo, específicamente, nos proponemos a determinar la "hora".

Este proceso cotidiano, realizado de manera rutinaria y automática casi siempre, tiene algunos rasgos dignos de análisis:

a) Decir que es temprano o es tarde implica tener solo cierto conocimiento vago que impide actuar con efectividad; usualmente preferimos señalar la hora en números para los compromisos serios. Entonces,

- **se empieza a conocer un concepto cuando se cuantifica.**

b) Al buscar la hora "exacta", tenemos oportunidad de hacerlo consultando fuentes de distinta confiabilidad como el reloj del prójimo, estaciones radiodifusoras, el servicio telefónico, laboratorios especializados, hasta la opción mas sofisticada como el laboratorio nacional; sin embargo, por muy confiable que sea la fuente, siempre estarán presentes limitaciones para determinar la hora "exacta" en mayor o menor grado. Puede afirmarse entonces que

- **la naturaleza nos impide conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud, siempre nos queda alguna incertidumbre.**

c) Como consecuencia de las reflexiones anteriores, se deduce que

- **la incertidumbre debe estimarse pero no admite una determinación absolutamente exacta.**

d) La mala noticia es que es imposible determinar la "hora exacta", la buena es que podemos determinar el intervalo de valores en el que se encuentra la "hora exacta", el valor verdadero. Por lo tanto,

- **la expresión completa del resultado de una medición requiere al menos de dos números: el valor considerado como el más próximo al verdadero, y el valor de la incertidumbre respectiva.**

Al expresar la hora, es mejor decir que son la 5 h 10 min. Mas o menos 2 min., que decir son la 5h 10 min. a secas, pues la primera alternativa esta dando información más completa

e) *La incertidumbre aumenta con cada operación de comparación.*

Efectivamente, la incertidumbre en la hora marcada por mi reloj será más pequeña si lo sincronizo con la señal de la radio que si lo hago con la lectura de un segundo reloj sincronizado a su vez con la señal de la radio. A la incertidumbre obtenida en la

---

<sup>7</sup> Referencia [12]

sincronización del segundo reloj con la radio se agregará la consecuente de la sincronización entre los dos relojes.

***f) El nivel de incertidumbre adecuado depende de las necesidades del cliente.***

Como una de las características de una medición, la incertidumbre está dirigida a satisfacer una necesidad del cliente por lo que debe ser congruente con ella.

Incertidumbres demasiado grandes o demasiado pequeñas serán inútiles, en el primer caso porque no se alcanzará la capacidad para discriminar las variaciones de interés, y en el segundo porque será demasiado costoso hacerlo.

Mi compadre tiene la política de atender sus citas dentro de una tolerancia de 3 min. Uno de sus relojes, con manecillas, tiene cuatro marcas únicamente: en las 12, las 3, las 6 y las 9, por lo que es aventurado usarlo para discriminar lapsos de tres minutos. Consiguió otro reloj con un cronómetro que exhibe lecturas hasta  $1/100$  s, pero tampoco ha podido usarlo eficientemente para el propósito en cuestión.

***g) La incertidumbre depende de todo el sistema de medición.***

Cualquier sistema de medición tiene tres componentes: el equipo, la administración y el personal. Y es indispensable que las tres componentes funcionen adecuadamente para lograr el propósito del sistema: medir. El equipo, como componente, incluye los instrumentos e instalaciones; la administración comprende las políticas, procedimientos, y todos los elementos que indican que y como medir. Si una de las tres componentes no se desempeña como se pretende, entonces el sistema arrojará resultados deficientes.

O de otro modo, diseñar y construir un sistema de medición no significa solamente conseguir el aparato, sino también implantar los procedimientos adecuados para que los apliquen personas con el entrenamiento apropiado.

No puedo aprovechar la capacidad del reloj de exhibir  $1/100$  s, para obtener incertidumbres de ese orden, pues mi tiempo de reacción y el procedimiento de sincronización, entre otros factores, influyen en contra. Necesito procedimientos, entrenamiento y posiblemente equipo adicional para poder hacerlo.

En conclusión Medir es una actividad que requiere tener conciencia de los siguientes puntos:

- **Es indispensable cuantificar los conceptos cuyo conocimiento es necesario.**
- **No puede asegurarse certeza absoluta en las mediciones.**
- **Una expresión adecuada de las mediciones debe incluir una cuantificación de la incertidumbre.**
- **La incertidumbre depende de todo el sistema de medición.**
- **La incertidumbre adecuada depende del propósito de la medición.**

## 5. TRAZABILIDAD DE LA MEDICIÓN<sup>8</sup>.

Un factor determinante en la calidad de un producto o servicio es la confianza que se tiene en las mediciones realizadas para evaluar su conformidad con respecto a especificaciones determinadas y, tal confianza en las mediciones, incluye la trazabilidad a patrones reconocidos, preferentemente nacionales, como elemento indispensable.

La entidad mexicana de acreditación (ema) adopta el concepto de trazabilidad establecido en la NMX-Z-055:1996 IMNC. Metrología-Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales:

El propósito de que los resultados de medición tengan trazabilidad es asegurar que la confiabilidad de los mismos, expresada cuantitativamente por la incertidumbre asociada a ellos, se conozca en términos de la confiabilidad que poseen los patrones nacionales o internacionales de medición referidos como el origen de la trazabilidad para tales mediciones.

La trazabilidad debe estar caracterizada por:

- **Una cadena no interrumpida de comparaciones.**

La cadena debe tener origen en patrones de medición nacionales o internacionales que preferentemente realicen las unidades del Sistema Internacional (SI por sus siglas en español), puede pasar por patrones de laboratorios de calibración acreditados y termina con el instrumento de medición calibrado.

- **Incertidumbre de la medición.**

La incertidumbre de la medición para cada paso en la cadena de trazabilidad debe ser calculada de acuerdo a los métodos definidos en la norma NMX-CH-140, cuando un sistema particular de medición quede fuera del alcance de esta norma, el laboratorio debe presentar un método validado generalmente aceptado. En ambos casos debe ser declarada a cada paso de la cadena de tal manera que la incertidumbre para la cadena completa pueda ser calculada. Estas incertidumbres deberán estar soportadas matemáticamente y estarán representadas como incertidumbres expandidas usando un nivel de confianza de aproximadamente el 95% y su factor de cobertura correspondiente.

- **Documentación.**

Cada paso en la cadena debe ser ejecutado de acuerdo con procedimientos documentados y generalmente aceptados, y los resultados deben ser registrados en un dictamen o informe de calibración.

---

<sup>8</sup> Referencia [13]

- **Competencia.**

Los laboratorios que realizan uno o más pasos en la cadena deben proporcionar evidencia de su competencia técnica mediante se acreditación vigente.

- **Referencia al sistema nacional de unidades.**

La cadena de comparaciones para establecer trazabilidad debe tener como punto único de origen a patrones de la máxima calidad metrológica para la realización de las unidades del Sistema Internacional.

- **Recalibraciones.**

Con el objetivo de mantener la trazabilidad de las mediciones, las calibraciones de los patrones de referencia se deben realizar con una frecuencia tal que asegure que la incertidumbre declarada del patrón no se degrada en un tiempo determinado. Esta frecuencia depende de aspectos tales como: incertidumbre requerida, frecuencia de uso, forma de uso, estabilidad del equipo.

## 6. INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES<sup>9</sup>.

### 6.1 CONCEPTO DE INCERTIDUMBRE DE MEDICIONES.

La entidad mexicana de acreditación. (ema) adopta como concepto de incertidumbre el establecido en la NMX-Z-055:1996:IMNC Metrología Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales como: **Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente, ser atribuidos al mensurando.**

La norma NMX-EC-17025-IMNC-2000<sup>10</sup>, sección 5, establece lo siguiente:

#### 5. Requisitos Técnicos.

##### 5.1 Generalidades

5.1.1 Muchos factores determinan el desarrollo correcto y confiable de los ensayos y/o calibraciones efectuadas por un laboratorio. Estos factores incluyen contribuciones de:

1. Factores humanos.
2. Instalaciones y condiciones ambientales.
3. Métodos de ensayo, calibración y validación de métodos.
4. Equipo.
5. Trazabilidad de la medición.
6. El muestreo.
7. El manejo de los elementos de ensayo y calibración.

5.1.2 La extensión en la que los factores contribuyen a la incertidumbre total de la medición difiere considerablemente entre tipos de ensayos y entre tipos de calibraciones. El laboratorio debe tomar en cuenta estos factores en el desarrollo de los métodos y procedimientos de ensayo y calibración, en la capacitación y calificación del personal y en la selección y calibración del equipo que utiliza.

La Guía BIPM/ISO para la expresión de la incertidumbre en mediciones, indica que:

La incertidumbre del resultado de una medición refleja la falta de conocimiento exacto del valor del mensurando. El resultado de una medición después de la corrección por efectos sistemáticos reconocidos es aún solo una estimación del valor del mensurando debido a la presencia de incertidumbre por efectos aleatorios y de correcciones imperfectas de los resultados por efectos sistemáticos<sup>11</sup>

Nota 1. El resultado de una medición (después de la corrección) puede estar muy cercano al valor del mensurando de una forma que no puede conocerse (y entonces tener un error despreciable), y aún así tener una gran incertidumbre. Entonces la incertidumbre del resultado de una medición no debe ser confundida con el error desconocido remanente.

<sup>9</sup> Referencia [13]

<sup>10</sup> Referencia [8]

<sup>11</sup> Guía BIPM/ISO Sección 3.3.1

En la práctica, existen muchas fuentes posibles de incertidumbre en una medición, incluyendo<sup>12</sup>:

- Definición incompleta del mensurando.
- Realización imperfecta de la definición del mensurando.
- Muestreos no representativos-la muestra medida puede no representar el mensurando definido-
- Conocimientos inadecuados de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones, o mediciones imperfectas de dichas condiciones ambientales.
- Errores de apreciación del operador en la lectura de instrumentos analógicos.
- Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito.
- Valores inexactos de patrones de medición y materiales de referencia.
- Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usadas en los algoritmos de reducción de datos.
- Aproximaciones y suposiciones incorporadas en los procedimientos de medición.
- Variaciones en observaciones repetidas del mensurando bajo condiciones aparentemente iguales.

Estas fuentes no son necesariamente independientes, y algunas de las fuentes desde la primera hasta la penúltima pueden contribuir a la fuente última. Por supuesto, un efecto sistemático no reconocido no puede ser tomado en cuenta en la evaluación de la incertidumbre del resultado de una medición pero contribuye a su error.

## **6.2 GENERALIDADES DE INCERTIDUMBRE**

El conocimiento y la expresión de la incertidumbre de mediciones constituyen una parte indisoluble de los resultados de las mediciones.

Es un elemento indispensable de la trazabilidad de las mediciones. Es requerida también en la verificación de conformidad con especificaciones demostrables mediante resultados de mediciones.

Cualquier método para establecer incertidumbres no puede sustituir el pensamiento crítico, la honestidad intelectual y la habilidad profesional. La evaluación de incertidumbres no es una tarea de rutina ni puramente matemática; depende del conocimiento detallado de la naturaleza de los mensurandos y de las mediciones. Por lo tanto, la calidad y utilidad de la incertidumbre indicada en los resultados de una medición depende, en última instancia, del entendimiento, análisis crítico e integridad de aquellos que contribuyen a la asignación de ese valor.

La expresión del resultado de una medición está completa solo cuando contienen tanto el valor atribuido al mensurando como la incertidumbre de medición asociada a dicho valor.

---

<sup>12</sup> Guía BIPM/ISO Sección 3.3.2

La norma NMX-EC-17025-IMNC-2000 establece las siguientes cláusulas sobre incertidumbre de medición para laboratorios:

1ª.- Los laboratorios de ensayo deberán tener y aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de medición. En algunos casos, la naturaleza del método de ensayo puede impedir el cálculo riguroso, metrológico y estadísticamente válido de la incertidumbre de medición. En estos casos, el laboratorio debe al menos, intentar identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable y debe asegurar que la manera de informar los resultados no proporcione una impresión errónea de la incertidumbre. Una estimación razonable debe estar basada en el conocimiento del desempeño del método y del alcance de la medición y deberá hacer uso, por ejemplo, de la experiencia previa y de la validación de los datos<sup>13</sup>.

Nota 1. El grado de rigor necesario en una estimación de la incertidumbre de medición, depende de factores como:

- a. Requisitos del método de ensayo.
- b. Los requisitos del cliente.
- c. La existencia de límites estrechos sobre los cuales se basan las decisiones de conformidad con una especificación.

Nota 2.

En aquellos casos en que un método de ensayo bien reconocido especifique límites a los valores de las principales fuentes de incertidumbre de medición y especifique la forma de presentación de los resultados calculados, se considera que el laboratorio satisface esta cláusula siguiendo los métodos de ensayo e instrucciones de informe.

2ª.- Cuando se esté estimando la incertidumbre de medición deben ser tomados en cuenta, todos los componentes de incertidumbre que sean de importancia para la situación dada; usando métodos apropiados de análisis.<sup>14</sup>

Nota 1. Las fuentes que contribuyen a la incertidumbre incluyen, pero no necesariamente se limitan a, patrones y materiales de referencia utilizados, métodos y equipos usados, condiciones ambientales, propiedades y condiciones del elemento que está siendo ensayado o calibrado, y el operador.

Nota 2. El comportamiento pronosticado a largo plazo del elemento ensayado y/o calibrado, normalmente no se toma en cuenta se hace la estimación de la incertidumbre de medición.

3ª.- Los informes de prueba deberán, donde sea necesario para la interpretación de los resultados de prueba, incluir lo siguiente:<sup>15</sup>

<sup>13</sup> Sección 5.4.6.2 de la NMX-EC-17025-IMNC-2000

<sup>14</sup> Sección 5.4.6.3 de la NMX-EC-17025-IMNC-2000

<sup>15</sup> Sección 5.10.3.1.c de la NMX-EC-17025-IMNC-2000

Donde sea aplicable, una declaración de la incertidumbre estimada de medición; la información acerca de la incertidumbre es necesaria en los informes de ensayo cuando esta es importante para la validez o aplicación de los resultados del ensayo, cuando una instrucción del cliente así lo requiera, o cuando la incertidumbre afecta la conformidad con un límite de especificación.

### **6.3 POLÍTICA.**

La incertidumbre de medición para cada paso en la cadena de trazabilidad debe ser estimada (a través de cálculos) de acuerdo a los métodos definidos en la norma NMX-CH-140. Cuando un sistema particular de medición quede fuera del alcance de esta norma, el laboratorio debe presentar un procedimiento de estimación detallado generalmente aceptado. En ambos casos debe ser declarada a cada paso de la cadena de tal manera que la incertidumbre estándar combinada pueda ser calculada para la cadena completa. Estas incertidumbres deben estar soportadas matemáticamente y estarán representadas como incertidumbres expandidas usando un nivel de confianza de aproximadamente el 95 % y su factor de cobertura correspondiente.

Los laboratorios de calibración deben:

- Determinar su mejor capacidad de medición.
- Declarar las incertidumbres de las magnitudes de influencia expresadas en sus informes de calibración cuando sea relevante.
- Mantener evidencia documentada que soporte sus declaraciones de incertidumbre, que incluya:
  - a) Memoria de cálculo.
  - b) Datos de entrada.
  - c) Procedimiento de estimación de la incertidumbre.
  - d) Demostración de la validez de los resultados de estimación de la incertidumbre.

### **6.4 POLÍTICA TEMPORAL.**

Los laboratorios de ensayo deben:

- Identificar las mediciones requeridas para obtener conclusiones confiables sobre los resultados del ensayo, de acuerdo a los siguientes criterios:
  - a) No se requiere estimar la incertidumbre en ensayos cualitativos o semi cuantitativos.
  - b) Para un método de ensayo reconocido que especifique los límites a los valores de las mayores fuentes de incertidumbre y las formas de obtener y expresar los resultados, la incertidumbre debe ser la establecida por el método.
  - c) Para los métodos de ensayo basados en consenso o en reglamentos publicados (ejemplos NOM, NMX, FDA, EPA, AOAC, ASTM, APHA/AWWA, API, UOP, etc.) para los cuales la incertidumbre no está definida en el método, la incertidumbre se puede calcular usando la

desviación típica (estándar) de los resultados de mas de 20 mediciones de las muestras de control estadístico o utilizando lo establecido en el punto d) ( Esto no incluye métodos desarrollados en laboratorios que requieren validación o que estén dentro de lo establecido en d)).

Formula para el cálculo de la incertidumbre expandida:

$$U = t_{95,45n-1} * CV\%$$

Donde:

$T_{95,45n-1}$  es el valor de t al 95.45 % con n-1 grados de libertad.

CV% es el coeficiente de variación en % (desviación típica/media en %)

- d) Para todos los métodos de ensayo que no se encuentran en el punto a), b), c), es necesario identificar los principales componentes de incertidumbre y una estimación razonable de la incertidumbre, aplicando cualquier método de la NMX-CH-140.
- e) Estimar las incertidumbres de esas mediciones.
- f) Mantener evidencia documentada que soporte sus estimaciones de incertidumbre, que incluya:
  - 1) Memoria de cálculo.
  - 2) Datos de entrada.
  - 3) Procedimiento de estimación de la incertidumbre.
  - 4) Validación de los resultados de estimación de la incertidumbre.
- g) Los laboratorios de ensayos solicitantes y acreditados por ema, pueden satisfacer temporalmente una deficiencia citada contra la cláusula 5.4.6.2 y/o 5.4.6.3 de la NMX-EC-17025-IMNC-2000, presentando un plan de implantación documentado con su respuesta de acción correctiva a 30 días. El plan de implantación debe contener los pasos que dará el laboratorio para redactar e implementar sus procedimientos para calcular la incertidumbre de medición antes de la próxima vigilancia en sitio del laboratorio (para acreditaciones iniciales) o evaluación inicial (para renovación de acreditación).

## 7. CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO<sup>16</sup>.

La calibración de los patrones volumétricos, como se mencionó previamente pueden hacerse para contener o para entregar, cualquiera que sea es posible calibrarlos por cualquiera de los siguientes dos métodos:

- **Método Gravimétrico.**
- **Método Volumétrico.**

El empleo de uno o el otro depende principalmente del grado de incertidumbre que se quiera tener, aunque otra limitante importante son los equipos con que se cuente. Con el método gravimétrico se logran incertidumbres del orden del 0,03%(v/v), dependiendo de las incertidumbres de los equipos con que se disponga, con el método volumétrico se pueden lograr incertidumbres de 0,1 % dependiendo del patrón de referencia que se utilice.

### 7.1 Método Gravimétrico.

La calibración primaria de los patrones volumétricos se realiza por el método gravimétrico, este método esencialmente consiste en determinar la masa de agua (agua destilada) contenida en el recipiente una vez determinada la masa, se mide la temperatura para posteriormente determinar la densidad del agua destilada con ayuda de tablas o empleando fórmulas experimentales. Con densidad y masa podemos determinar el volumen de agua contenido en el recipiente a las condiciones ambientales a las cuales se realice la calibración. También es posible determinar la densidad con la balanza hidrostática, todo depende de la incertidumbre que se quiera alcanzar.

#### 7.1.1 Descripción del procedimiento.

##### 7.1.1.1 Equipo y Material Necesario:

- Balanza comparadora (calibrada)
- Termómetro (calibrado)
- Barómetro (calibrado)
- Higrómetro (calibrado)
- Cronómetro
- Recipiente para almacenamiento de agua
- Lámpara
- Tela de algodón (que no suelte pelusa)
- Agua destilada.

##### 7.1.1.2 Procedimiento General.

---

<sup>16</sup> Referencia [14]

- 1.- La calibración se debe realizar en un lugar con temperatura estable y libre de corrientes de aire.
- 2.- Verificar que el recipiente a calibrar este limpio y seco.
- 3.- Nivelar la balanza y ajustar a cero.
- 4.- Colocar el patrón vacío o el recipiente auxiliar, en la balanza y registrar su valor ( $M_1$ ) así como las condiciones ambientales de temperatura  $T_1$ , Presión  $P_1$  y Humedad  $H_1$ .
- 5.- Nivelar la superficie de trabajo o el recipiente.
- 6.- Tarar la balanza.
- 7.- Llenar el recipiente hasta la línea de aforo (en matraces o pipetas volumétricas) o en algún punto a calibrar de la escala graduada (pipetas graduadas, buretas o probetas) y agitar en caso de que se encuentran burbujas de aire atrapadas para que tiendan hacia la superficie y se liberen.
- 8.- Registrar la lectura de la balanza ( $M_2$ ) y las condiciones ambientales  $T_2$ ,  $P_2$ ,  $H_2$ .
- 9.- Tomar la lectura de temperatura del agua y registrarla ( $T_A$ ).
- 10.- Drenar el agua y esperar que escurra durante el tiempo especificado por el proveedor, en caso de que fueran materiales para entregar como pipetas graduadas y aforadas, matraces volumétricos (para entregar o dispensar), buretas, probetas, etc.
- 11.- Colocar el recipiente en la balanza después de vaciarlo y registrar su valor ( $M_3$ ), las condiciones ambientales  $T_3$ ,  $P_3$ ,  $H_3$  y el tiempo de drenado.
- 12.- El procedimiento se repite de 3 a 5 veces dependiendo de la experiencia que se tenga.

### 7.1.2 Cálculos:

#### 7.1.2.1 *Fórmula para determinar la cantidad de agua contenida o entregada por un recipiente.*

Con la ecuación (2) se calcula el volumen de agua contenida o entregada por el recipiente y está en función de la masa del líquido contenido o entregado. Esta masa es la diferencia de lecturas de la balanza del recipiente vacío, limpio y seco ( $M_1$ ) y el recipiente lleno, en el caso de que el recipiente se utilice para contener ( $M_2$ ); para el caso de un recipiente para entregar, la diferencia de las lecturas de la balanza se tomara la del recipiente lleno y la del recipiente después de esperar el tiempo de drenado ( $M_3$ ), esta diferencia de masas está representada en la ecuación (2) con el termino ( $M_c - M_a$ ), los

tres términos siguientes son las correcciones que se hacen al volumen y que se explican a continuación.

$$V_{20} = (M_c - M_b) \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(T_A - 20)] \quad (2)$$

Donde:

- $V_{20}$  Volumen de agua contenido o entregado por el recipiente a la temperatura de 20°C.
- $M_c - M_b$  Diferencia de lecturas de la balanza (como se especifica en el párrafo de arriba).
- $1/(\rho_A - \rho_a)$  Factor de corrección por desplazamiento de volumen de aire al ser ocupado por un volumen igual de agua;  $\rho_a$  y  $\rho_A$  son la densidad del aire y la densidad del agua respectivamente a las condiciones del laboratorio.
- $1 - \rho_a / \rho_B$  Factor de corrección por desplazamiento de volumen de aire ocupado por la masa imaginaria de la balanza, en donde  $\rho_B$  es la densidad de las pesas de la balanza.
- $1 - \alpha(T_A - 20)$  Corrección por temperatura. Por convención, el volumen del patrón siempre es referido a la temperatura de 20°C, y  $\alpha$  es el coeficiente cúbico de expansión térmica del vidrio.

Nota: Los valores de  $V_{20}$  obtenidos de la ecuación (2) están en  $\text{cm}^3$ ,  $M_c$  y  $M_b$  es expresado en gramos y la densidad del aire y del agua en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

#### 7.1.2.2 Fórmula para determinar la densidad del agua libre de aire

Con la ecuación (3) podemos calcular la densidad del agua libre de aire en el intervalo de 5 a 40°C según la ITS-90.

$$\rho_A = 999,85308 + 6,32693 \times 10^{-2} T - 8,523829 \times 10^{-3} T^2 + 6,943248 \times 10^{-5} T^3 - 3,821216 \times 10^{-7} T^4 \quad (3)$$

Donde:

- $\rho_A$  = Densidad del agua en  $\text{Kg}/\text{m}^3$   
 $T$  = Temperatura del agua en °C.

#### 7.1.2.3 Formula par determinar el aire atmosférico.

Para el caso del aire atmosférico se sugiere el uso de la ecuación (4).

$$\rho_a = \frac{3,484619554 \times 10^{-3} \cdot P - H(0,00252 \cdot T - 0,020582)}{(T + 273,16)} \quad (4)$$

Donde:

$\rho_a$  = Densidad del aire en  $\text{Kg/m}^3$ .

P = Presión barométrica en Pa.

H = Humedad relativa en %.

T = Temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ .

## **7.2 Método Volumétrico.**

Consiste en transferir el volumen de agua contenido en un patrón hacia el recipiente a calibrar. Este método se puede recomendar para volúmenes mayores de 1L, en donde la cantidad de agua que queda adherida a las paredes del recipiente no es significativa en comparación con el volumen nominal. Este método lo utilizan los fabricantes de recipientes volumétricos para poner las marcas de aforo.

### **7.2.1 Descripción del procedimiento.**

#### **7.2.1.1 Equipo y Material Necesario.**

- Patrón o patrones volumétricos de referencia.
- Termómetro de 0 a 50  $^{\circ}\text{C}$ , Resolución 0,01 $^{\circ}\text{C}$  (calibrado)
- Cronometro de 0 a 10h, Resolución 1/100 s. (calibrado)
- Recipiente para almacenamiento de agua (capacidad mayor al equipo que se calibra).
- Lupa.
- Lámpara.
- Nivel de precisión.
- Agua filtrada y desmineralizada.

#### **7.2.1.2 Procedimiento General.**

- 1.- Registrar el equipo.
- 2.- La calibración se debe realizar en un lugar estable y libre de corrientes de aire.
- 3.- Verificar el recipiente a calibrar que se encuentre limpio.
- 4.- Seleccionar un patrón adecuado, colocarlo a un lado o a una altura apropiada para realizar la prueba.
- 5.- Nivelar ambos patrones.
- 6.- Humedecer la superficie interna de ambos recipientes (corrida de ambientación), llenando al patrón hasta algún punto de la escala y vaciándolo en el recipiente a calibrar esperando en ambos casos el tiempo de escurrido que se especifique de acuerdo al fabricante..

7.- Llenar el patrón hasta algún punto de la escala de preferencia la capacidad nominal,  $L_p$ , con agua, leer y registrar la temperatura,  $T_p$ .

8.- Transferir el volumen de agua del patrón hacia el recipiente, de tal manera que no se derrame agua durante la transferencia y esperar el tiempo de escurrido.

9.- Esperar un tiempo razonable para permitir que las burbujas de aire salgan a la superficie.

10.- Leer el menisco, registrando la lectura,  $L_r$ , y la temperatura,  $T_r$ .

11.- Vaciar el recipiente, esperando el tiempo de escurrido.

12.- Repetir la transferencia de 8 a 10 veces para determinar el volumen de calibración a 20°C del recipiente.

### 7.2.2 Cálculos:

#### 7.2.2.1 *Formula para determinar la cantidad de agua contenida o entregada por un recipiente.*

Por conveniencia, los volúmenes de los patrones son referidos a la temperatura de 20°C. Para el caso en el que el patrón y el recipiente son de la misma capacidad, la determinación del volumen del recipiente a 20°C se determina con la siguiente expresión.

$$V_{20} = \frac{\rho_p \cdot [U_{20} \cdot [1 + \beta(T_p - 20)] + \Delta A]}{\rho_r \cdot [1 + \alpha(T_r - 20)]} \quad (5)$$

Donde:

$U_{20}$  = Volumen del patrón a 20°C.

$\rho_p$  = Densidad del agua contenida en el patrón.

$\rho_r$  = Densidad del agua contenida en el recipiente.

$\beta$  = Coeficiente cúbico de expansión térmica del patrón utilizado.

$\alpha$  = Coeficiente cúbico de expansión térmica del recipiente a calibrar.

$\Delta A$  = Volumen leído en la escala del patrón.

## 8. INCERTIDUMBRE EN LA CALIBRACIÓN DE UN MATRAZ VOLUMÉTRICO<sup>17</sup>.

### 8.1 Principio de medición y mensurando.

La calibración de los recipientes volumétricos de vidrio para laboratorio consiste en determinar el volumen de agua contenida o entregada por el recipiente. Este volumen de agua ( $V_{20}$ ), se conoce midiendo la masa de agua y determinando su densidad a la temperatura de prueba, para lo cual se mide la masa del recipiente vacío ( $M_b$ ) y después del recipiente lleno con agua destilada hasta la marca de aforo ( $M_c$ ); la diferencia de masa de ambas mediciones será la masa de agua contenida en el recipiente; ( $M_a$ )<sup>18</sup>. Considerando las correcciones por flotación y la diferencia de temperatura respecto a la temperatura de referencia de 20 °C y la temperatura del recipiente durante las mediciones ( $T_A$ ), el mensurando  $V_{20}$  se calcula por medio de la siguiente ecuación por lo que constituye el modelo matemático:

$$V_{20} = (M_c - M_b) \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(T_A - 20)] \quad (6)$$

Nota: cabe mencionar que la ecuación (6), es la misma que la ecuación (2).

Donde:

$V_{20}$  Es el volumen de agua contenido en el matraz a la temperatura de 20°C, [cm<sup>3</sup>]

$M_c - M_b$  Es la masa del recipiente con agua ( $M_c$ ) menos la masa del recipiente vacío ( $M_b$ ); es decir, la masa de agua contenida en el recipiente ( $M_a$ ), [g].

$\rho_A$  Es la densidad del agua que se usa en la calibración, calculada con la Ecuación (3), [g/cm<sup>3</sup>].

$\rho_a$  Es la densidad del aire a las condiciones ambientales del laboratorio, Calculada según la referencia [3], [g/cm<sup>3</sup>].

$\rho_B$  Es la densidad de las pesas de la balanza (8000 kg/m<sup>3</sup>), valor convencional Según la recomendación internacional No. 33 de la OIML.

$\alpha$  Coeficiente de expansión cúbica del vidrio de boro silicato ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )

$T_A$  Es la temperatura del agua medida durante la calibración, [°C]

<sup>17</sup> Referencia [15]

<sup>18</sup> En la mayoría de los casos los instrumentos para pesar se calibran en masa convencional, por lo que  $M_a$  esta dado en masa convencional, en este ejemplo no se consideran las correcciones para determinar la masa real por se despreciables para las incertidumbres que se tienen en estas condiciones.

## **8.2 Identificación y organización de las fuentes de incertidumbre.**

### **8.2.1 Medición de la masa del recipiente vacío.**

La masa del recipiente vacío se mide con una balanza analítica. Las fuentes de Incertidumbre relacionadas con esta medición son:

- a) Repetibilidad de las mediciones: Variaciones causadas por la estabilidad de la balanza, por las variaciones de la temperatura del aire durante las pesadas.
- b) Resolución de la balanza.
- c) Calibración de la balanza.

### **8.2.2 Medición de la masa del recipiente con agua.**

La masa del recipiente con agua se mide con una balanza analítica. Las fuentes de Incertidumbre relacionadas con esta medición son:

- a) Repetibilidad de las mediciones: Variaciones por el ajuste del menisco, por la estabilidad de la balanza, por las variaciones de la temperatura del aire durante las pesadas.
- b) Resolución de la balanza.
- c) Calibración de la balanza.

### **8.2.3 Cálculo de la densidad del agua.**

La determinación de la densidad del agua y su incertidumbre se explica en el anexo A, aquí solo se tomará el resultado y su incertidumbre.

### **8.2.4 Densidad del aire.**

La densidad del aire y su incertidumbre se tomara del ejemplo de incertidumbre para la densidad del aire desarrollado en la referencia [3]

### **8.2.5 Densidad de las pesas de la balanza.**

El valor convencional de la densidad de las pesas a 20°C es de 8000 kg/m<sup>3</sup>. La incertidumbre de la densidad de las pesas se obtiene del fabricante de las pesas o se encuentra en el certificado de calibración de las mismas. En este caso particular, la información fue proporcionada por la división de Masa y Densidad del CENAM, que calculó la incertidumbre tomando en cuenta la incertidumbre promedio de las pesas de acero inoxidable clase E<sub>2</sub> de diferentes fabricantes.

### **8.2.6 Coeficiente de expansión cúbica del vidrio.**

Esta fuente de incertidumbre está asociada con la variabilidad de la composición química del material de fabricación del recipiente. Su mejor estimado se toma de la información técnica proporcionada por el fabricante.

### 8.2.7 Temperatura del agua.

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la medición de la temperatura del agua que se utiliza en la calibración son las siguientes:

- Resolución del termómetro utilizado.
- Calibración del termómetro.
- Variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

### 8.3 Organización de las fuentes de incertidumbre.

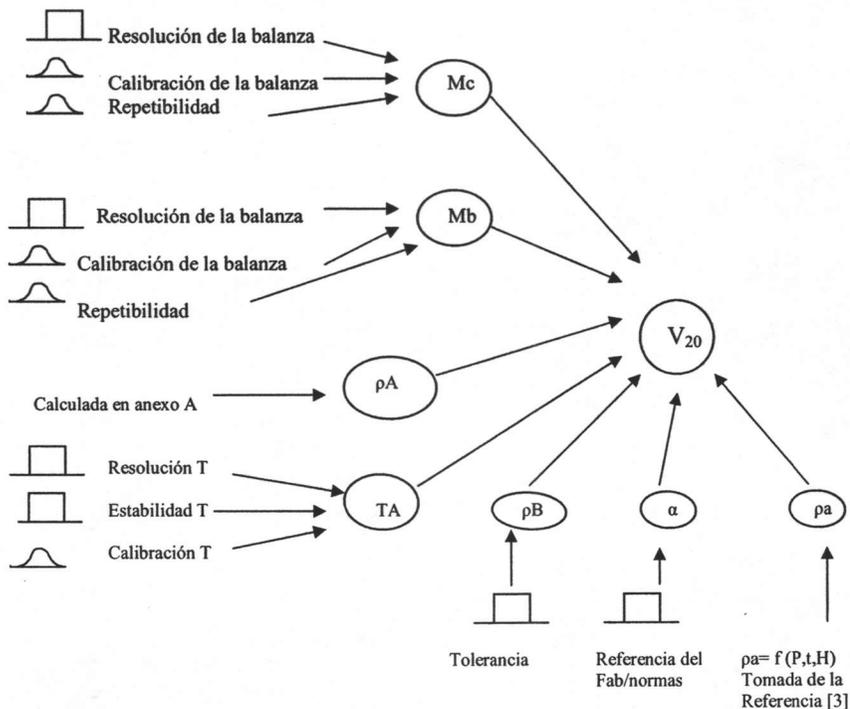


Figura 5. Diagrama de árbol de las Fuentes de Incertidumbre

## 8.4 Cuantificación y Reducción.

La cuantificación y reducción de las contribuciones de incertidumbre se realizan en un solo paso en este ejemplo y se tomo como ejemplo un matraz volumétrico de 500mL..

### 8.4.1 Medición de la masa del recipiente vacío.

#### 8.4.1.1 Repetibilidad de las mediciones:

Se lleva a cabo mediciones repetidas de la masa del recipiente vacío que se calibra ( $M_b$ ) y se calcula la media para obtener  $M_{bR}$ :

**Tabla 3. Resultados típicos de mediciones repetidas de la masa de un recipiente vacío (matraz de 500 mL)**

i	$M_b$ (g)
1	174,95
2	174,95
3	174,95
4	174,95
5	174,96
6	174,96
7	174,96
8	174,96
9	174,96
10	174,95
11	174,96
12	174,96
$\bar{M}_b = \frac{1}{12} \cdot \sum M_{b_i}$	174,956

En la columna izquierda se indica el número de lectura y en la derecha el valor de la lectura, y al final su promedio

La incertidumbre debido a la variabilidad en los resultados de la medición de  $M_b$  corresponde a evaluación tipo A; de acuerdo con la GUM, esta incertidumbre puede estimarse a partir de la desviación estándar de la media:

$$u(M_{bR}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

es decir,

$$u(M_{bR}) = \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot \sqrt{\frac{1}{11} \cdot \sum_{i=1}^{12} (M_b - \bar{M}_b)^2} \approx 0,0051g$$

#### 8.4.1.2 Resolución de la balanza

La resolución de la balanza es 0,01g; la incertidumbre estándar se calcula considerando una distribución de probabilidad uniforme

$$u(Mb_{res}) = \frac{\text{Resolución}}{\sqrt{12}} \quad \text{Distribución Rectangular}$$

$$u(Mb_{res}) = \frac{0,01g}{\sqrt{12}} \approx 0,0029g$$

#### 8.4.1.3 Calibración de la balanza:

El certificado de calibración de la balanza indica una incertidumbre de 0,02g con k=2

$$u(Mb_{cal}) = \frac{u_{\text{certificado}}}{\text{Factor de cobertura } K}$$

Incertidumbre estándar:

$$u(Mb_{cal}) = \frac{0,02g}{2} = 0,01g$$

#### 8.4.2 Medición de la masa del recipiente con agua.

##### 8.4.2.1 Repetibilidad de las mediciones:

Se realizan diez mediciones de la masa del matraz lleno con agua hasta la marca de aforo (Mc) y se calcula la media para obtener  $M_{cR}$ :

**Tabla 4. Resultados típicos de mediciones repetidas de la masa de un recipiente con agua.**

i	Mc (g)
1	673,64
2	673,65
3	673,63
4	673,66
5	673,65
6	673,68
7	673,66
8	673,68
9	673,68
10	673,68
$\bar{M}_c = \frac{1}{10} \cdot \sum M_{c_i}$	673,661

En la columna izquierda se indica el número de lectura y en la derecha el valor de la lectura, y al final su promedio. Nótese que el número de lecturas no es necesariamente el mismo que para el recipiente vacío, ya que con un número de 10 repeticiones es suficiente.

La incertidumbre debido a la variabilidad en los resultados de la medición de  $M_c$  tiene una forma de evaluación tipo A; de acuerdo con la GUM, esta incertidumbre puede estimarse a partir de la desviación estándar de la media,

$$u(M_{c_R}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \cdot \sqrt{\frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^{10} (M_c - \bar{M}_c)^2} \approx 0,019g$$

#### **8.4.2.2 Resolución de la balanza**

La resolución de la balanza es 0,01g; la incertidumbre estándar se calcula considerando una distribución de probabilidad uniforme para esta variable aleatoria:

$$u(M_{c_{res}}) = \frac{0,01g}{\sqrt{12}} \approx 0,0029g$$

#### **8.4.2.3 Calibración de la balanza:**

El certificado de calibración de la balanza indica una incertidumbre de 0,02g con  $k=2$

Incertidumbre estándar:

$$u(M_{c_{cal}}) = \frac{0,02g}{2} = 0,01g$$

#### **8.4.3 Cálculo de la densidad del agua.**

Incertidumbre estándar calculada en el anexo A.

$$u(\rho_A) = 6,0 \times 10^{-5} g/cm^3$$

#### **8.4.4 Cálculo de la densidad del aire.**

El cálculo de la densidad del aire y su incertidumbre estándar se determina de acuerdo al ejemplo "Incertidumbre en la determinación de la densidad del aire", tomando en cuenta los valores promedio registrados de la temperatura ambiente ( $19,7^\circ C \pm 0,5^\circ C$ ), de la presión atmosférica ( $80687 Pa \pm 50 Pa$ ) y de la humedad relativa ( $44\% \pm 5\%$ ) imperantes durante la calibración.

$$u(\rho_a) = 1,8 \times 10^{-6} g/cm^3$$

#### **8.4.5 Densidad de las pesas de la balanza.**

La variación promedio de la densidad de las pesas de acero inoxidable es de  $\pm 0,08 g/cm^3$ . La incertidumbre estándar se calcula suponiendo una distribución de probabilidad rectangular:

$$u(\rho_B) = \frac{0,16 \text{ g/cm}^3}{\sqrt{12}} = 0,046 \text{ g/cm}^3$$

#### 8.4.6 Coeficiente de expansión cúbica del vidrio.

La norma ISO 4787 y la información que proporciona el fabricante indican el mismo valor de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para el coeficiente de expansión cúbica del vidrio de boro silicato. Asumiendo una variación del valor de  $\pm 5 \times 10^{-6}$ , la incertidumbre estándar relacionada con este coeficiente es:

$$u(\alpha) = \frac{0,00001}{\sqrt{12}} \approx 0,0000029 \text{ K}^{-1}$$

Donde:

K Grados Kelvin.

#### 8.4.7 Temperatura del agua.

##### 8.4.7.1 Resolución del termómetro.

La resolución del termómetro es de  $0,1^\circ\text{C}$ . La incertidumbre estándar se calcula con base en una distribución rectangular:

$$u(T_{A, \text{res}}) = \frac{0,1^\circ\text{C}}{\sqrt{12}} = 0,029^\circ\text{C}$$

##### 8.4.7.2 Calibración del termómetro.

El certificado de calibración del termómetro indica una incertidumbre de  $0,1^\circ\text{C}$  con  $k=2$ .

$$u(T_{A, \text{cal}}) = \frac{0,1^\circ\text{C}}{2} = 0,05^\circ\text{C}$$

##### 8.4.7.3 Variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

Las variaciones en la temperatura del agua durante la calibración se observan cuando se mide la temperatura del agua al inicio y al final de la calibración. La incertidumbre estándar se obtiene suponiendo una distribución rectangular:

$$u(T_{A, \text{var}}) = \frac{1,0^\circ\text{C}}{\sqrt{12}} \approx 0,29^\circ\text{C}$$

#### 8.5 Combinación.

Para incorporar las diferentes contribuciones a la incertidumbre combinada del volumen se necesita conocer el **coeficiente de sensibilidad**  $c_i$  de cada fuente  $x_i$  en base al modelo matemático ecuación (6), que se describe a continuación:

$$V_{20} = (M_C - M_B) \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(T_A - 20)]$$

Los valores promedio de cada una de las magnitudes de entrada son:

$M_C =$	673,661 g	Mediciones, <i>ver punto 8.4.2.1</i>
$M_B =$	174,956 g	Mediciones, <i>ver punto 8.4.1.1</i>
$\rho_A =$	0,998265 g/cm <sup>3</sup>	Calculada con la ecuación (3), ver anexo A.
$\rho_a =$	0,000956 g/cm <sup>3</sup>	Tomada de la referencia [3].
$\rho_B =$	8 g/cm <sup>3</sup>	Valor convencional recomendado en RI-33 de la OIML.
$\alpha =$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Referencia, ISO 4787.
$T_A =$	19,7 °C	Medida durante la calibración.

Los coeficientes de sensibilidad se obtienen por derivación parcial respecto a cada variable de la ecuación (6).

#### 8.5.1 Masa del recipiente Vacío ( $M_B$ ):

$$C_{M_B} = \frac{\partial V_{20}}{\partial (M_B)} = - \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(T_A - 20)] = -1,002582 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

#### 8.5.2 Masa del recipiente con agua ( $M_C$ ):

$$C_{M_C} = \frac{\partial V_{20}}{\partial (M_C)} = \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (1 - \alpha(T_A - 20)) = 1,002582 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

#### 8.5.3 Densidad del agua:

$$C_{\rho_a} \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} = (M_C - M_B) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (1 - \alpha(T_A - 20)) \cdot \left( \frac{-1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right) = -501,342 \text{ cm}^6 / \text{g}$$

#### 8.5.4 Densidad del aire:

$$C_{\rho_a} \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} = (M_C - M_B) \cdot (1 - \alpha(T_A - 20)) \cdot \left( \frac{-1}{\rho_B(\rho_A - \rho_a)} + \left( \frac{\rho_B - \rho_a}{\rho_B} \right) \left( \frac{-1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right) \right) = 438,8 \text{ cm}^6 / \text{g}$$

#### 8.5.5 Coeficiente de expansión cúbica:

$$C_{\alpha} = \frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} = (Mc - Mb) \cdot \left( \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (20 - T_A) = 149,997 \text{ cm}^3 \cdot K$$

### 8.5.6 Densidad de las pesas de la balanza.

$$C_{\rho_B} \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} = (Mc - Mb) \cdot \left( \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)} \right) \cdot (1 - \alpha(T_A - 20)) \cdot \left( \frac{\rho_a}{\rho_B^2} \right) = 0,007496 \text{ cm}^6 / \text{g}$$

### 8.5.7 Temperatura.

$$C_{T_A} = \frac{\partial V_{20}}{\partial T_A} = (Mc - Mb) \left( \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot (-\alpha) = -0,004999 \text{ cm}^3 / ^\circ C$$

La contribución de cada fuente de incertidumbre se obtiene finalmente cuando se multiplica la incertidumbre estándar con su coeficiente de sensibilidad:  $C_x \cdot U_x$ , (ver tabla 3).

La incertidumbre combinada se obtiene con la suma cuadrática de las contribuciones individuales:

$$U_c(V_{20}) = \sqrt{\sum_x (C_x \cdot U_x)^2} =$$

$$U_c(V_{20}) = \sqrt{(C_{Mb} \cdot U_{Masab})^2 + (C_{Mc} \cdot U_{Masac})^2 + (C_{\rho_A} \cdot U_{\rho_A})^2 + (C_{\rho_a} \cdot U_{\rho_a})^2 + (C_{\rho_B} \cdot U_{\rho_B})^2 + (C_{\alpha} \cdot U_{\alpha})^2 + (C_{T_A} \cdot U_{T_A})^2}$$

$$U_c(V_{20}) = 0,039 \text{ cm}^3$$

Donde:

- $U_{Masa\ b}$  es la incertidumbre estándar de la masa del recipiente vacío, calculada en 8.4.1
- $U_{Masa\ c}$  es la incertidumbre estándar de la masa del recipiente lleno con agua, calculada en 8.4.2
- $U_{\rho_A}$  es la incertidumbre estándar de la densidad del agua calculada según el anexo A
- $U_{\rho_a}$  es la incertidumbre estándar de la densidad del aire, calculada según [3].
- $U_{\rho_B}$  es la incertidumbre estándar de la densidad de las pesas de la balanza, según 8.4.5
- $U_{\alpha}$  es la incertidumbre estándar del coeficiente de expansión cúbica, calculada en 8.4.6
- $U_{T_A}$  es la incertidumbre estándar de la temperatura del agua, calculada en 8.4.7

En la evaluación de la incertidumbre estándar combinada del volumen del matraz, a la temperatura de referencia de 20°C, se ha despreciado la contribución por correlación entre la temperatura del agua y la densidad del agua. Tampoco se agrega la correlación entre las mediciones de la masa del recipiente vacío y lleno, ya que aun cuando puede ser

significativa por si misma, da lugar a una contribución despreciable a la incertidumbre del volumen.

### 8.6 Grados de libertad.

Los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes de incertidumbre se muestran en la tabla 6.

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterhwaite:

$$v_{ef} = \frac{U_c^4(V_{20})}{\sum_{i=1}^N \frac{U_i^4(V_{20})}{v_i}} = \frac{U_{V_{20}}^4}{\frac{U_{M_b}^4}{v_{M_b}} + \frac{U_{M_c}^4}{v_{M_c}} + \frac{U_{\rho^A}^4}{v_{\rho^A}} + \frac{U_{\rho^a}^4}{v_{\rho^a}} + \frac{U_{\rho^B}^4}{v_{\rho^B}} + \frac{U_{\alpha}^4}{v_{\alpha}} + \frac{U_{TA}^4}{v_{TA}}}$$

$$v_{ef} = 98$$

Donde:

$U_c(V_{20})$  es la incertidumbre estándar combinada del mensurando  $V_{20}$ , calculada en IV.

$U_i(V_{20})$  es la contribución a la incertidumbre de cada una de las fuentes  $i$  de  $V_{20}$ .

$v_i$  son los grados de libertad asociados a cada una de las fuentes de  $i$  de  $V_{20}$ , mostrados en la tabla 6.

### 8.7 Incertidumbre expandida, informe del resultado.

La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U = U_c \cdot t_{95,45}(v_{ef}) = 0,039 \cdot 2,02$$

$$U = 0,078 \text{ cm}^3$$

Donde:

$t_{95,45}(v_{ef})$  es el factor derivado de la distribución t de Student con un nivel de confianza de 95,45% y 98 grados de libertad, obtenidos para  $V_{20}^{19}$ .

Finalmente, el resultado de la calibración del matraz volumétrico se expresa de la siguiente manera:

**Tabla 5**

Valor del volumen a 20°C	Incertidumbre expandida a 95,45%	Grados de libertad
499,99 cm <sup>3</sup>	0,078 cm <sup>3</sup>	98

<sup>19</sup> Valor tomado de la tabla t Student de la referencia [1]

**Tabla 6. Resumen de la Incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico.**

Fuente	Valor $X_i$	Fuente de Información	Incertidumbre Original	Tipo de distribución	Incertidumbre estándar $U(X_i)$	Coficiente de sensibilidad $C_i$	Contribución $u_i(y)$	$(U_i(y))^2$	Grados de libertad $v_i$
<b>Mb</b>	174,956								
Repetibilidad		Mediciones	0,005g	A, normal k=1	0,005g	-1,00258 cm <sup>3</sup> /g	-5,01E-03 cm <sup>3</sup>	2,51E-05	11
Resolución		Escala	0,01g	B, rect.	0,003g	-1,00258 cm <sup>3</sup> /g	-1,01E-03 cm <sup>3</sup>	9,05E-06	100
Calibración		Certificado de calibración	0,02g	B, normal K=2	0,01g	-1,00258 cm <sup>3</sup> /g	-1,00E-02 cm <sup>3</sup>	1,01E-04	50
<b>Mc</b>	673,661								
Repetibilidad		Mediciones	0,019g	A, normal k=1	0,019g	1,00258 cm <sup>3</sup> /g	1,90E-02 cm <sup>3</sup>	3,63E-04	9
Resolución		Escala	0,01g	B, rect.	0,003g	1,00258 cm <sup>3</sup> /g	3,01E-03 cm <sup>3</sup>	9,05E-06	100
Calibración		Certificado de calibración	0,02g	B, normal K=2	0,01g	1,00258 cm <sup>3</sup> /g	1,00E-02 cm <sup>3</sup>	1,01E-04	50
Densidad del agua (T)	0,998265	calculada	Ver anexo A		6,00E-05 g/cm <sup>3</sup>	-501,342 cm <sup>6</sup> /g	-3,01E-02 cm <sup>3</sup>	9,05E-04	100
Densidad del aire	0,000956	calculada	Ver ref. [3]		1,82E-06 g/cm <sup>3</sup>	438,8 cm <sup>6</sup> /g	9,98E-04 cm <sup>3</sup>	6,38E-07	100
Densidad de masas	8	referencia	0,08 g/cm <sup>3</sup>	B, rect.	0,04619 g/cm <sup>3</sup>	7,496E-03 cm <sup>6</sup> /g	3,46E-04 cm <sup>3</sup>	1,20E-07	100
Coficiente de expansión cúbica	1,0E-05	Referencia	5,00E-06 K <sup>-1</sup>	B, rect.	2,89E-06 K <sup>-1</sup>	149,997 cm <sup>3</sup> /K	4,33E-04 cm <sup>3</sup>	1,87E-07	100
Temperatura	19,7								
Resolución del termómetro		escala	0,1 °C	B, rect.	0,028 °C	-0,005 cm <sup>3</sup> /°C	-1,40E-04 cm <sup>3</sup>	1,96E-08	100
Calibración del termómetro		Certificado de calibración	0,1 °C	B, normal K=2	0,05 °C	-0,005 cm <sup>3</sup> /°C	-2,50E-04 cm <sup>3</sup>	6,25E-08	50
Estabilidad de la temperatura		Observación en pruebas	0,5 °C	B, rect.	0,28868 °C	-0,005 cm <sup>3</sup> /°C	-1,44E-03 cm <sup>3</sup>	2,08E-06	100
<b>Incertidumbre estándar combinada</b>							$U_c(V_{20}) =$	<b>0,039</b>	<b>cm<sup>3</sup></b>
<b>Grados efectivos de libertad</b>							$v_{ef} =$	<b>98</b>	
<b>Incertidumbre expandida</b>							$U(V_{20})$	<b>0,078</b>	<b>cm<sup>3</sup></b>

### **8.8 *Discusión de los resultados de la Incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico.***

La principal contribución a la incertidumbre estándar combinada del mensurando ( $V_{20}$ ) procede de la densidad del agua empleada para realizar la determinación del volumen. A su vez, en el anexo A se aprecia que la principal contribución a la incertidumbre estándar combinada de la densidad del agua es la incertidumbre debido a las variaciones de temperatura ocurridas durante el trabajo de calibración.

Una recomendación para disminuir la incertidumbre en el valor de la densidad del agua, y en consecuencia para disminuir la incertidumbre en  $V_{20}$ , es mantener el laboratorio en condiciones estables de temperatura y en equilibrio térmico con el agua.

Cabe mencionar que este ejercicio se realizó siguiendo el método propuesto en "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM)

## 9. USO DE CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN<sup>20</sup>.

El resultado de una calibración es la relación entre las lecturas de un instrumento y los valores indicados por un patrón. Es posible que estos instrumentos, una vez calibrados, se usen para calibrar otros, en cuyo caso los instrumentos calibrados tendrán a su vez la función de patrones.

En México, los documentos mencionados pueden ser emitidos por un laboratorio de calibración:

- a) Sea acreditado o no.
- b) Ofrezca servicios al público o esté dedicado a un solo organismo, como una sola industria o un corporativo, o
- c) Funja como laboratorio nacional.

En este último caso tales documentos son denominados formalmente certificados, mientras que en los otros casos se pueden llamar Informes de calibración, reportes de calibración o simplemente resultados de calibración. Sin embargo, para el propósito de este tema se referirá a todos ellos como certificados de calibración.

### 9.1 Contenido de los certificados.

El contenido de los certificados de calibración está prescrito en la cláusula 5.10 de la norma NMX-17025-IMNC: 2000, que en términos generales incluye:

- La identificación del instrumento bajo calibración.
- La identificación del poseedor del instrumento.
- Los resultados de la calibración, compuestos esencialmente por:  
los errores de medición de las lecturas del instrumento respecto a los valores indicados del patrón, y  
La incertidumbre de tales errores (la información sobre los errores y sus incertidumbres pueden presentarse en forma de tablas, gráficas o ecuaciones);
- Las condiciones relevantes observadas durante la calibración, el método de la calibración, en ocasiones el origen de la trazabilidad.
- Información que avala su validez, limitaciones y advertencias.

Aun cuando un certificado de calibración no incluye obligatoriamente la verificación del cumplimiento con un requisito, frecuentemente los emisores incluyen resultados de verificación con respecto a normas, reglamentos o especificaciones. Debe notarse que tales requisitos pueden ser establecidos por el propio usuario del instrumento y por lo tanto el laboratorio de calibración no dispone generalmente de tal información.

---

<sup>20</sup> Referencia [16]

## 9.2 Beneficios para el usuario.

### 9.2.1 Correcciones

El principal beneficio para un usuario, es usar la información sobre el error de medición de las lecturas del instrumento en relación al patrón para corregirlas, y asegurar su trazabilidad con una incertidumbre apropiada. Si esta información no se aprovecha, obviamente el costo de la calibración se convierte en un dispendio. Cuando no es práctico corregir cada lectura con los resultados de la calibración, debe aumentarse la incertidumbre de las mediciones correspondientemente.

Tabla 7. Ejemplo en la lectura de un termómetro.

INFORMACIÓN EN EL CERTIFICADO			ACCIONES DEL USUARIO	
Lectura 5,7	Indicación del patrón 5,9	Error -0,2	Corrección a la lectura +0,2	Lectura corregida 5,9

### 9.2.2 Incertidumbre

El resultado de una medición es incompleto sin la expresión de su incertidumbre. El usuario debe estimar la incertidumbre de su medición considerando las contribuciones pertinentes, en las cuales debe incluir necesariamente la proveniente de la calibración, tomada del certificado, y combinarlas apropiadamente.

Tabla 8. Incertidumbre proveniente de la calibración.

INFORMACIÓN EN EL CERTIFICADO	ACCIONES DEL USUARIO	
Incertidumbre 0,10	Otras contribuciones a la incertidumbre 0,15	Incertidumbre de la medición 0,18 $\approx$ 0,2

Note que las incertidumbres se han combinado cuadráticamente.

### 9.2.3 Evidencia de calibración

El certificado de calibración constituye una evidencia que demuestra que el instrumento ha sido calibrado, útil en aquellos esquemas, como ISO 9000, en los que la calibración de los instrumentos de medición es un requisito. Desafortunadamente, éste es el único uso que frecuentemente se da a los certificados de calibración y se ignoran los demás, siendo por lo tanto muy alta la relación costo/beneficio par el usuario.

### 9.2.4 Evidencia de trazabilidad

Un certificado de calibración también constituye una evidencia de la trazabilidad de los resultados de calibración, trazabilidad que se trasladaría a las mediciones del usuario si se le asocia la respectiva incertidumbre. Esta evidencia usualmente está soportada en la declaración del laboratorio de calibración. Cuando el laboratorio

está acreditado, el soporte de dicha declaración se amplia al respaldo del sistema de acreditación.

### **9.3 Precauciones al usar un certificado de calibración.**

Un certificado de calibración comunica los resultados de la calibración obtenidos bajo las condiciones en el laboratorio de calibración y mediante los procedimientos del mismo. Por tanto, estrictamente los resultados solo son válidos bajo estas circunstancias. Sin embargo, para fines prácticos se considera que los resultados siguen siendo validos por un lapso que depende de las características del material y el uso que se le da, por lo que en el certificado no se encontrará la vigencia de la validez de los resultados.

Por otro lado, si las condiciones de uso son diferentes a las del laboratorio, como ocurre frecuentemente, el usuario debe considerar las correcciones pertinentes a las lecturas.

### **9.4 Contenido mínimo de un certificado de calibración:**

- a) Título.
- b) Nombre y domicilio del laboratorio y localidad donde se efectuó la calibración.
- c) Identificación del documento
- d) Nombre y domicilio del cliente.
- e) Identificación del método usado.
- f) Identificación del material calibrado.
- g) Fecha de realización de la calibración.
- h) Resultados de la calibración.
- i) Nombres, funciones y firmas de quienes autorizan el informe de calibración.
- j) Condiciones ambientales bajo las cuales se hizo la calibración.
- k) Incertidumbre de la calibración y/o una declaración de la conformidad con una especificación.
- l) Evidencia de la trazabilidad de la calibración.

## 10. BILIOGRAFÍA.

- [1] Guide To the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1995)
- [2] Wolfgang A. Schmid, Ruben J. Lazos Martínez. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Mayo de 2000(Guía CNM).
- [3] Luis Omar Becerra Santiago y Maria Elena Guardado González. Estimación de la incertidumbre en la determinación de la densidad del aire, CENAM, (2002).
- [4] OIML Internacional Recommendation No. 33. Convencional value of the resulto f weighings in the air, reportig the Secretariat International Bureau of Legal Metrology. (1973).
- [5] ISO 4787 Laboratory glassware- Volumetric glassware-Methods for use and testing of capacity. (1984).
- [6] Catálogo General Brand 400. Información tecnica p.12.
- [7] ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volumen 97, No. 3, (1992).
- [8] NMX-17025-IMNC:2000. Requisitos generalés para la competencia técnica de los laboratorios de pruebas (ensayos) y de calibración.
- [9] Publicación Técnica CNM-MMM-PT-001. Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología, Félix Pezet Sandoval, Jorge Mendoza Illescas, agosto 2000, CENAM.
- [10] NOM-BB-86-1982. Utensilios y Recipientes Volumétricos de Vidrio para Laboratorio., Dirección General de Normas.
- [11] Consideraciones Generales Sobre Material de Vidrio, Dirección de Metrologia de Materiales, CENAM.
- [12] Publicación Técnica, CNM-MMD-PT-003. Las Mediciones y la Calidad, Rubén J. Lazos Martínez, Diciembre 2002, CENAM.
- [13] Políticas Referentes a la Trazabilidad e Incertidumbre de Mediciones, Enero 2002, Entidad Mexicana de Acreditación, a.c. (ema)
- [14] Medición de Volumen, Metrologia Mecánica, Flujo y Volumen, CENAM.
- [15] Incertidumbre en la Calibración de un Matraz Volumétrico, Sonia Trujillo Juárez, Roberto Arias Romero, Octubre 2002, CENAM.
- [16] Uso de Certificados de Calibración, Rubén J. Lazos Martínez, Diciembre 2002, CENAM.

## ANEXO A

### 1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL AGUA Y LA ESTIMACIÓN DE SU INCERTIDUMBRE<sup>21</sup>.

La estimación de la incertidumbre de la densidad del agua se realiza siguiendo la metodología o método propuesto por "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM)

#### 1.1 Modelo matemático y mensurando.

La densidad del agua se calcula en Kg/m<sup>3</sup> en función de la temperatura, utilizando la ecuación de Kell modificada para usarse con la ITS-90 y en el intervalo de 5°C a 40°C, como:

$$\rho_A = 999,85308 + 6,32693 \times 10^{-2} T_A - 8,523829 \times 10^{-3} T_A^2 + 6,943248 \times 10^{-5} T_A^3 - 3,821216 \times 10^{-7} T_A^4 \quad (7),$$

Nota: es importante mencionar que la ecuación (3) y la ecuación (7), son las mismas lo único que cambia es la terminología de la densidad y la temperatura.

La ecuación (7) al evaluarse para una temperatura del agua de 19,7 °C da como resultado:

$$\rho_A = 998,265 \text{ kg/m}^3 = 0,998265 \text{ g/cm}^3$$

#### 1.2 Identificación y organización de las fuentes de incertidumbre.

Las fuentes de incertidumbre relacionadas con la densidad del agua son:

Medición de la temperatura del agua:

- resolución del termómetro utilizado
- calibración del termómetro
- variaciones de la temperatura del agua durante la calibración.

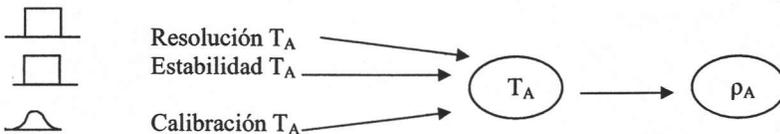


Figura 6. Diagrama de árbol de las fuentes de incertidumbre de la densidad del agua.

<sup>21</sup> Referencia [3]

### 1.3 Cuantificación y reducción.

Se realiza la reducción de incertidumbre de cada una de las fuentes con el fin de representar las incertidumbres originales como incertidumbres estándar.

#### 1.3.1 Mediciones de la temperatura del agua:

##### 1.3.1.1 Resolución del termómetro utilizado.

La resolución del termómetro es de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La incertidumbre estándar se calcula en base a una distribución rectangular:

$$U(T_{A,res}) = \frac{0,1^{\circ}\text{C}}{\sqrt{12}} = 0,028^{\circ}\text{C}$$

##### 1.3.1.2 Calibración del termómetro.

El certificado de calibración del termómetro indica una incertidumbre de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  con  $k=2$ .

$$U(T_{A,cal}) = \frac{0,1^{\circ}\text{C}}{2} = 0,05^{\circ}\text{C}$$

##### 1.3.1.3 Variaciones de la temperatura del agua durante la calibración

Las variaciones en la temperatura del agua de la calibración se observa cuando se mide la temperatura del agua al inicio y al final de la calibración. La incertidumbre estándar se obtiene suponiendo una distribución rectangular:

$$U(T_{A,var}) = \frac{1,0^{\circ}\text{C}}{\sqrt{12}} = 0,29^{\circ}\text{C}$$

La incertidumbre debido a la temperatura  $u_t$  se calcula sumando cuadráticamente las fuentes de incertidumbre relacionadas,

$$U_c(T_A) = \sqrt{U_{res}^2 + U_{cal}^2 + U_{var}^2}$$

### 1.4 Combinación.

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura  $C_{TA}$  se obtiene derivando el modelo matemático ecuación (7), respecto de la temperatura; es decir;

$$C_{TA} = \frac{\partial \rho_A}{\partial T_A} =$$

$$= 6,32693 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot (8,523829 \cdot 10^{-3} T_A) + 3 \cdot (6,943248 \cdot 10^{-5} T_A) - 4 \cdot (3,821216 \cdot 10^{-7} T_A)$$

$$C_{TA} = -0,203 \text{ kg} / (\text{m}^3 \text{ } ^\circ\text{C}) = -0,000203 \text{ g} / (\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C})$$

La incertidumbre de la densidad del agua  $U_{\rho_A}$ , se calcula multiplicando el coeficiente de sensibilidad  $C_{TA}$  con la incertidumbre de la temperatura  $U_{TA}$  obtenida en el punto 1.3 de este anexo,

$$U_{\rho_A} = \sqrt{(C_{TA} \cdot U_{TA})^2} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} / \text{cm}^3$$

### 1.5 Informe de resultado.

El valor de la densidad del agua y su incertidumbre estándar se pueden expresar como:

**Tabla 9.**

Valor de la densidad del agua	Incertidumbre estándar
0,99826 g/cm <sup>3</sup>	6,0·10 <sup>-5</sup> g/cm <sup>3</sup>

En un cálculo de incertidumbre más riguroso debería asignarse una incertidumbre al modelo matemático con el que se determina la densidad del agua (ecuación 7). Por ejemplo, el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), laboratorio primario de Alemania, asigna una incertidumbre del 0,001% al modelo matemático con el que determina la densidad del agua. En este ejemplo, la contribución del modelo matemático se considera despreciable y se asume que no contribuye a la incertidumbre total.

La densidad del agua y su incertidumbre se calcula en este ejemplo con el fin de utilizar los valores para determinar el volumen de un recipiente volumétrico. En este caso, la densidad del agua es considerada como una variable intermedia, por lo que no es necesario calcular el valor de la incertidumbre expandida.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA