

# **Guía Técnica sobre Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de medida en los Servicios de Calibración de Recipientes Volumétricos por el Método Gravimétrico**

**México, Junio 2016**

**Derechos reservados ©**

## PRESENTACIÓN

Para asegurar la uniformidad y validez técnica de la expresión de la trazabilidad metrológica de las mediciones y de la estimación de la incertidumbre de las mismas, la entidad mexicana de acreditación, a. c., solicitó al Centro Nacional de Metrología la revisión y elaboración de Guías Técnicas sobre Trazabilidad metrológica e Incertidumbre de medida.

Los Comités de Evaluación, a través de los Subcomités de los Laboratorios de Calibración y de Ensayo, se incorporan a este programa y su participación está orientada a transmitir sus conocimientos y experiencias técnicas en la puesta en práctica de las Políticas de Trazabilidad y de Incertidumbre establecidas por ema, mediante el consenso de sus grupos técnicos de apoyo. La incorporación de estos conocimientos y experiencias a las Guías, las constituyen en referencias técnicas para usarse en la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios de calibración y ensayo.

El Centro Nacional de Metrología coordinó la elaboración de las Guías, proponiendo criterios técnicamente sustentados, procurando que las opiniones de los Subcomités fueran apropiadamente consideradas y asegurando la coherencia de las mismas con otros documentos técnicos de referencia.

Las Guías Técnicas de Trazabilidad metrológica e Incertidumbre de las Mediciones observan lo establecido en documentos de referencia conocidos ampliamente en la comunidad internacional, en los cuales se fundamentan las políticas de Trazabilidad e Incertidumbre de la entidad mexicana de acreditación.

Las Guías aportan criterios técnicos que sirven de apoyo a la aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006. La coherencia de las Guías con esta norma y con otros documentos de referencia, contribuye a asegurar la confiabilidad y uniformidad de las mediciones que realizan los laboratorios acreditados.

**Dr. Víctor José Lizardi Nieto**  
Director General

**María Isabel López Martínez**  
Directora Ejecutiva

Centro Nacional de Metrología

entidad mexicana de acreditación, a.c.

---

**GRUPO DE TRABAJO**

**QUE PARTICIPÓ EN LA ACTUALIZACIÓN DE ESTA GUÍA TÉCNICA**

David Correa Jara (ema)

Ana Laura Valerio Romo (ema)

Araceli Isidro Vargas (ema)

Javier Escalante Estrella (CICY)

Mario Guillermo García Reyes (SIMCA)

José Manuel Maldonado Razo (CENAM)

Sonia Trujillo Juárez (CENAM)

Roberto Arias Romero (CENAM)

José Luis Muñoz Muñoz (VOLUMEX)

Enrique Ovando Yshikaua (IMP)

Beatriz Rangel Centeno (Independiente)

Raúl Solís Ramírez (AMMAC)

Elvia Sosa Zavala (UNAM)

Rosalba Pizaña Quiroz (Independiente)

Jesús Vázquez Monroy (Mettler- Toledo)

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| PRESENTACIÓN .....   | 2  |
| GRUPO DE TRABAJO .....   | 3  |
| 1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA .....  | 5  |
| 2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA .....  | 5  |
| 3. MENSURANDO .....  | 5  |
| 4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDIDA .....  | 10 |
| 5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS.....   | 13 |
| 6. TRAZABILIDAD METROLÓGICA DE LAS MEDICIONES.....   | 13 |
| 7. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA .....   | 17 |
| 8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA .....   | 28 |
| 9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN.....   | 28 |
| 10. REFERENCIAS .....  | 31 |
| ANEXO A. TABLA 6. EJEMPLO DEL PRESUPUESTO DE INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE UN RECIPIENTE DE 100 mL .....  | 33 |
| ANEXO B. DOCUMENTACIÓN DE LA TRAZABILIDAD DE LAS MEDICIONES REALIZADAS CON UNA MEDIDA VOLUMÉTRICA QUE HA SIDO CALIBRADA POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO, DONDE SE MUESTRA LA TRAZABILIDAD METROLÓGICA HASTA EL PATRÓN INTERNACIONAL DE MASAS MANTENIDO EN EL BIPM. .... | 35 |

## 1. PROPÓSITO DE LA GUÍA TÉCNICA

El propósito de esta Guía Técnica es establecer los criterios y requisitos que deberán tomarse en cuenta durante la evaluación de la competencia técnica de los laboratorios que calibran recipientes volumétricos por el método gravimétrico, para lograr servicios de calibración con incertidumbre de medida y trazabilidad metrológica confiables.

Estos criterios serán aplicados:

- a) por los evaluadores de laboratorios de calibración en el proceso de la acreditación;
- b) por los laboratorios en preparación para ser acreditados; o
- c) por los interesados en iniciar un laboratorio de calibración.

Esta guía técnica está destinada a complementar y dar detalles sobre la forma de cumplir los requisitos de trazabilidad metrológica e incertidumbre de medida en la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico, establecidos en la NMX-EC-17025-IMNC-2006 [2]. En ningún caso debe interpretarse el contenido de esta Guía Técnica como sustituto de los requisitos mencionados.

En todos los casos, se mantiene la consideración de que el proceso de evaluación no debe convertirse en un servicio de asesoría y que como tal el evaluado tiene la responsabilidad de mostrar al evaluador que cumple las condiciones para brindar sistemáticamente servicios de calibración o de ensayo técnicamente válidos.

Es posible que haya situaciones en las cuales no sea posible o no sea razonable aplicar de manera estricta los criterios establecidos en la Guía Técnica, en cuyo caso deberá discutirse el asunto en el órgano colegiado competente, como el Comité de Evaluación o el Subcomité de Evaluación, con la participación de los autores de la Guía Técnica y del CENAM.

## 2. ALCANCE DE LA GUÍA TÉCNICA

Esta guía técnica comprende la determinación de la trazabilidad metrológica e incertidumbre en la calibración de recipientes volumétricos de vidrio, plástico y metal para contener y para entregar con coeficiente de dilatación cúbica conocido, con volúmenes desde 1  $\mu$ L hasta 50 L, cuando se utiliza la técnica de pesado de lectura directa en el cálculo de la masa por el método gravimétrico.

## 3. MENSURANDO

En la calibración de recipientes volumétricos, la magnitud sujeta a medición es el volumen de líquido que el recipiente contiene o entrega a la temperatura de referencia (20 °C).

*Mensurando*: magnitud que se desea medir [1].

*Magnitud:* Propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia [1].

*Medición:* Proceso que consiste en obtener experimentalmente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud [1].

*Valor medido de una magnitud:* Valor de una magnitud que representa un resultado de medida [1].

*Unidad de medida:* Magnitud escalar real, definida y adoptada por convenio, con la que se puede comparar cualquier otra magnitud de la misma naturaleza para expresar la relación entre ambas mediante un número [1].

Ejemplo: volumen de líquido entregado por una pipeta de pistón, a una temperatura de referencia igual a 20 °C.

### 3.1. Intervalo típico de medida

Para fines de esta Guía Técnica, el intervalo típico de medida se refiere al valor del mensurando que se obtiene típicamente al aplicar el método gravimétrico. El intervalo típico de medida se describe en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Valores típicos de incertidumbres de medida en la calibración de recipientes volumétricos y aparatos operados por pistón por el método gravimétrico.

| Recipiente / Aparato     | Servicio                         | Alcance           | $U(V_{20}), k = 2$          |
|--------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| <b>Pipetas de pistón</b> | Calibración de pipetas de pistón | 1 $\mu\text{L}$   | 5 % del volumen entregado   |
|                          |                                  | 2 $\mu\text{L}$   | 2 % del volumen entregado   |
|                          |                                  | 5 $\mu\text{L}$   | 0.8 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 10 $\mu\text{L}$  | 0.6 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 20 $\mu\text{L}$  | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 50 $\mu\text{L}$  | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 100 $\mu\text{L}$ | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 200 $\mu\text{L}$ | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 500 $\mu\text{L}$ | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 1 mL              | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 2 mL              | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 5 mL              | 0.3 % del volumen entregado |
|                          |                                  | 10 mL             | 0.2 % del volumen entregado |

| Recipiente / Aparato | Servicio   | Alcance | $U(V_{20}), k = 2$           |
|----------------------|--|---------|------------------------------|
| Buretas de pistón    | Calibración de buretas de pistón manejadas con motor | 1 mL    | 0.2 % del volumen entregado  |
|                      |  | 2 mL    | 0.2 % del volumen entregado  |
|                      |  | 5 mL    | 0.1 % del volumen entregado  |
|                      |  | 10 mL   | 0.07 % del volumen entregado |
|                      |  | 20 mL   | 0.07 % del volumen entregado |
|                      |  | 25 mL   | 0.07 % del volumen entregado |
|                      |  | 50 mL   | 0.05 % del volumen entregado |
|                      |  | 100 mL  | 0.03 % del volumen entregado |
|                      | Calibración de buretas de pistón manuales            | 1 mL    | 0.2 % del volumen entregado  |
|                      |  | 2 mL    | 0.2 % del volumen entregado  |
|                      |  | 5 mL    | 0.1 % del volumen entregado  |
|                      |  | 10 mL   | 0.1 % del volumen entregado  |
|                      |  | 20 mL   | 0.07 % del volumen entregado |
|                      |  | 25 mL   | 0.07 % del volumen entregado |
| 50 mL                | 0.07 % del volumen entregado                         |         |                              |
| 100 mL               | 0.07 % del volumen entregado                         |         |                              |

| Recipiente / Aparato    | Servicio   | Alcance | $U(V_{20}), k = 2$          |
|-------------------------|--|---------|-----------------------------|
| Dispensadores de pistón | Calibración de dispensadores de pistón de entrega simple | 0.01 mL | 0.7 % del volumen entregado |
|                         |  | 0.02 mL | 0.7 % del volumen entregado |
|                         |  | 0.05 mL | 0.5 % del volumen entregado |
|                         |  | 0.1 mL  | 0.5 % del volumen entregado |
|                         |  | 0.2 mL  | 0.3 % del volumen entregado |
|                         |  | 0.5 mL  | 0.3 % del volumen entregado |
|                         |  | 1 mL    | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 2 mL    | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 5 mL    | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 10 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 25 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 50 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                         |  | 100 mL  | 0.2 % del volumen entregado |
| 200 mL                  | 0.2 % del volumen entregado                              |         |                             |

| Recipiente / Aparato                 | Servicio                           | Alcance | $U(V_{20}), k = 2$          |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------|-----------------------------|
| Dilutores de pistón según ISO 8655-4 | Calibración de dilutores de pistón | 0.05 mL | 0.6 % del volumen entregado |
|                                      |                                    | 0.1 mL  | 0.5 % del volumen entregado |
|                                      |                                    | 0.2 mL  | 0.3 % del volumen entregado |
|                                      |                                    | 0.5 mL  | 0.3 % del volumen entregado |
|                                      |                                    | 1 mL    | 0.2 % del volumen entregado |
|                                      |                                    | 2 mL    | 0.2 % del volumen entregado |

| Recipiente / Aparato | Servicio | Alcance | $U(V_{20}), k = 2$          |
|----------------------|----------|---------|-----------------------------|
|                      |          | 5 mL    | 0.2 % del volumen entregado |
|                      |          | 10 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                      |          | 25 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                      |          | 50 mL   | 0.2 % del volumen entregado |
|                      |          | 100 mL  | 0.2 % del volumen entregado |

| Recipiente / Aparato                  | Servicio                             | Alcance                       | $U(V_{20}), k = 2$            |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Utensilios y recipientes volumétricos | Calibración de pipetas               | 1 mL                          | 0.21 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 2 mL                          | 0.14 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 5 mL                          | 0.08 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 10 mL                         | 0.05 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 20 mL                         | 0.035 % del volumen entregado |
|                                       |                                      | 25 mL                         | 0.030 % del volumen entregado |
|                                       |                                      | 50 mL                         | 0.020 % del volumen entregado |
|                                       |                                      | 100 mL                        | 0.015 % del volumen entregado |
|                                       | Calibración de matraces volumétricos | 1 mL                          | 0.13 % del volumen contenido  |
|                                       |                                      | 5 mL                          | 0.25 % del volumen contenido  |
|                                       |                                      | 10 mL                         | 0.13 % del volumen contenido  |
|                                       |                                      | 20 mL                         | 0.11 % del volumen contenido  |
|                                       |                                      | 25 mL                         | 0.080 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 50 mL                         | 0.060 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 100 mL                        | 0.040 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 200 mL                        | 0.030 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 250 mL                        | 0.025 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 500 mL                        | 0.020 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 1 000 mL                      | 0.015 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 2 000 mL                      | 0.010 % del volumen contenido |
|                                       |                                      | 1 mL                          | 1.15 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 5 mL                          | 0.26 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 10 mL                         | 0.15 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 20 mL                         | 0.13 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 25 mL                         | 0.10 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 50 mL                         | 0.075 % del volumen entregado |
|                                       |                                      | 100 mL                        | 0.050 % del volumen entregado |
|                                       |                                      | 200 mL                        | 0.040 % del volumen entregado |
|                                       | 250 mL                               | 0.035 % del volumen entregado |                               |
|                                       | 500 mL                               | 0.030 % del volumen entregado |                               |
|                                       | 1 000 mL                             | 0.025 % del volumen entregado |                               |
|                                       | 2 000 mL                             | 0.025 % del volumen entregado |                               |
|                                       | Calibración de buretas               | 5 mL                          | 0.60 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 10 mL                         | 0.50 % del volumen entregado  |
|                                       |                                      | 25 mL                         | 0.26 % del volumen entregado  |



| Recipiente / Aparato | Servicio                | Alcance  | $U(V_{20}), k = 2$            |
|----------------------|-------------------------|----------|-------------------------------|
|                      |                         | 50 mL    | 0.18 % del volumen entregado  |
|                      |                         | 100 mL   | 0.12 % del volumen entregado  |
|                      | Calibración de probetas | 200 mL   | 0.8 % del volumen contenido   |
|                      |                         | 250 mL   | 0.8 % del volumen contenido   |
|                      |                         | 500 mL   | 0.4 % del volumen contenido   |
|                      |                         | 1 000 mL | 0.4 % del volumen contenido   |
|                      | Picnómetros Gay-Lussac  | 25 mL    | 0.005 % del volumen contenido |
|                      |                         | 50 mL    | 0.005 % del volumen contenido |
|                      |                         | 100 mL   | 0.005 % del volumen contenido |

| Recipiente / Aparato                               | Servicio  | Alcance     | Características del instrumento (Resolución) | $U(V_{20}), k = 2$            |
|--|---|-------------|--|-------------------------------|
| Medidas volumétricas metálicas de cuello graduado. | Medida volumétrica de cuello graduado           | 2 L         | 10 mL  | 0.5 % del volumen entregado   |
|  |   | 5 L         | 5 mL   | 0.03 % del volumen entregado  |
|  |   | 10 L        | 5 mL   | 0.02 % del volumen entregado  |
|  |   | 20 L        | 10 mL  | 0.015 % del volumen entregado |
|  |   | 50 L        | 10 mL  | 0.01 % del volumen entregado  |
|  | Calibración de recipientes metálicos especiales | $\leq 50$ L |  | 0.05 % del volumen            |

**Nota 1:** Para recipientes volumétricos con volúmenes nominales intermedios entre los volúmenes especificados en la Tabla 1, se aplicará el valor de incertidumbre que resulte mayor al volumen inmediato superior e inferior. Esto significa, por ejemplo, que la incertidumbre expandida del volumen que entregaría una pipeta de 30 mL sería del orden de 0.03 % del volumen entregado.

**Nota 2:** Las incertidumbres mostradas en la tabla 1 son típicas de un laboratorio de calibración con equipos y condiciones ambientales que cumplen con los requerimientos de la normatividad [2, 5, 6], pero no necesariamente aplican para todos los laboratorios, ya que éstas pueden ser mayores o menores dependiendo, por ejemplo, de las condiciones ambientales del laboratorio, del número de mediciones que se llevan a cabo durante la calibración y de la incertidumbre de los equipos que intervienen en la calibración. En todo caso, el laboratorio deberá demostrar durante el proceso de evaluación su capacidad para alcanzar las incertidumbres de medida que manifiesta.

### 3.2. Incertidumbre de medida esperada

Los valores de incertidumbre típicos se describen en la Tabla 1.

Ejemplo: el volumen de líquido que contiene un matraz volumétrico con volumen nominal igual a 100 mL puede ser determinado con una incertidumbre expandida de 0.040 %.

## 4. MÉTODO Y SISTEMA DE MEDIDA

Se entiende que el resultado de una medición, el cual incluye la expresión de su incertidumbre, depende de diversos elementos, entre otros: el sistema de medida, que incluye equipos e instrumentos para medir, las condiciones del laboratorio o del sitio donde se realiza la medición, el método de medida que se utiliza y la competencia del personal que efectúa la medición.

### 4.1. Método de medida

*Método de medida:* Descripción genérica de la secuencia lógica de operaciones utilizadas en una medición [1].

El método de medida aplicable a la calibración de recipientes volumétricos que compete a esta Guía es el Método Gravimétrico, en donde se determina la masa de agua destilada a partir de la diferencia del peso de la masa del recipiente vacío y el peso de la masa del recipiente con agua; se registran la temperatura ambiental, la temperatura del agua, la presión atmosférica y la humedad relativa, para realizar la evaluación del volumen a la temperatura de referencia. La densidad del agua destilada se conoce en función de la temperatura del agua.

### 4.2. Documentos de consulta

Normas aplicables:

1. NOM-041-SCFI-1997, Instrumentos de medición – *Medidas volumétricas metálicas cilíndricas para líquidos de 25 mL a 10 L.*
2. NOM-042-SCFI-1997, Instrumentos de medición – *Medidas volumétricas metálicas para líquidos con capacidades de 5 L, 10 L y 20 L.*
3. NMX-CH-049- IMNC -2006, Instrumentos de medición – *Medidas volumétricas para líquidos- Método de calibración.*
4. NMX-Z-055-IMNC-2009, Vocabulario Internacional de Metrología – *Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM).*
5. NMX-CH-140-IMNC-2002, *Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones.*
6. ISO 8655-6:2001, *Piston-operated volumetric apparatus – Part 6: Gravimetric test methods.*
7. ISO/TR 20461:2000, *Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method.*
8. NMX-CH-4787-IMNC-2010, Cristalería de laboratorio – *Instrumentos volumétricos – Métodos para la calibración de su capacidad y uso.*
9. ILM-R43:1981, *Standard graduated flasks for verification officer.*
10. NMX-CH-20461-IMNC-2005, *Directrices para la determinación de la incertidumbre para mediciones de volumen usando el método gravimétrico.*
11. ASTM-E 542-01, *Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus.*
12. ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*

### 4.3. Procedimiento de medida

*Procedimiento de medida:* Descripción detallada de una medición conforme a uno o más principios de medida y a un método de medida dado, basado en un modelo de medida y que incluye los cálculos necesarios para obtener un resultado de medida [1].

El procedimiento de medida aplicable al método gravimétrico se resume en los siguientes puntos:

1. Limpieza del recipiente volumétrico que se pretende calibrar.
2. Acondicionamiento a la temperatura de prueba del recipiente y de los equipos a la temperatura del laboratorio donde se realiza la calibración.
3. Llenado con agua destilada y ajuste del menisco.
4. Determinación de la masa de agua, midiendo la masa del recipiente vacío y lleno
5. Registro de la temperatura del agua.
6. Registro de las condiciones ambientales.
7. Cálculo del volumen.
8. Resultados de la medición y estimación de incertidumbre.

**Nota 3:** Para los instrumentos de pistón se exentan los puntos 1 y 3.

**Nota 4:** Los instrumentos graduados como probetas, buretas y pipetas graduadas; así como las pipetas de pistón, se calibran en por lo menos tres puntos: el volumen nominal, 50 % del volumen nominal y el 10 % del volumen nominal.

### 4.4. Equipos e instalaciones

A continuación se describen los equipos necesarios para realizar la calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico. Adicionalmente se identifican aquellos instrumentos o equipos utilizados en la medición o monitoreo de las magnitudes de influencia que influyen sobre la trazabilidad metrológica o la incertidumbre de medida.

#### 4.4.1. Balanza

Balanza con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado. La resolución de la balanza deberá estar de acuerdo a la Tabla 2.

**Tabla 2.** Requisitos mínimos para balanzas usadas en la calibración de aparatos volumétricos de acuerdo con las normas ISO-8655-6 [9] e ISO-4787 [10].

| Volumen seleccionado del instrumento que se calibra, $V$ | Resolución de la balanza | Incertidumbre típica de medida de la balanza |
|--|--------------------------|--|
| $1 \mu\text{L} \leq V \leq 10 \mu\text{L}$               | 0.001 mg                 | 0.002 mg                                     |
| $10 \mu\text{L} < V \leq 100 \mu\text{L}$                | 0.01 mg                  | 0.02 mg                                      |
| $100 \mu\text{L} < V \leq 1\,000 \mu\text{L}$            | 0.1 mg                   | 0.2 mg                                       |
| $1 \text{ mL} < V \leq 10 \text{ mL}$                    | 0.1 mg                   | 0.2 mg                                       |
| $10 \text{ mL} < V < 1\,000 \text{ mL}$                  | 1 mg                     | 2 mg   |
| $1\,000 \text{ mL} \leq V \leq 2\,000 \text{ mL}$        | 10 mg                    | 20 mg  |
| $V > 2\,000 \text{ mL}$                                  | 100 mg                   | 200 mg                                       |

**Nota 5:** Los volúmenes menores a un microlitro no se consideran dentro de las normas de referencia [9] y [10]. Para acreditar este volumen, el laboratorio tendría que desarrollar un procedimiento que deberá ser validado adecuadamente antes del uso, de acuerdo a lo que especifica la norma NMX-EC-17025-IMNC.

#### 4.4.2. Termómetros para medir las temperaturas del agua y del aire.

Los termómetros para medir las temperaturas del agua y del aire deben contar con calibración vigente, emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre típica de medida ( $k = 1$ ) debe ser mejor o igual que  $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.3. Barómetro.

El barómetro debe contar con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre típica de medida ( $k = 1$ ) debe ser menor o igual que  $500 \text{ Pa}$ .

#### 4.4.4. Higrómetro.

El higrómetro debe contar con certificado de calibración emitido por un laboratorio acreditado, y su incertidumbre típica de medida ( $k = 1$ ) debe ser menor o igual que  $10 \%$ .

#### 4.4.5. Agua.

El agua utilizada en las calibraciones debe ser destilada o des-ionizada (grado 3) según la norma ISO 3696 [7].

**Tabla 3.** Requisitos de agua grado 3 conforme a la norma ISO 3696 [7].

| Parámetro  | Grado 3                 |
|--|-------------------------|
| pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$   | 5 a 7.5                 |
| Conductividad eléctrica máxima a $25 \text{ }^\circ\text{C}$                                     | $\leq 0.5 \text{ mS/m}$ |
| Materia oxidable<br>Contenido de oxígeno (O) máximo  | 0.4 mg/L                |
| Residuos máximos después de evaporación por<br>sobrecalentamiento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ | 2 mg/kg                 |

**Nota 6:** Una forma de asegurar la calidad del agua es medir en forma periódica su conductividad eléctrica.

#### 4.4.6. Instalaciones.

Las instalaciones donde se realizan las mediciones deben contar con un sistema de control de temperatura adecuado, tal que garantice una estabilidad de temperatura de  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  en una hora, cuando se calibran volúmenes desde  $1 \text{ }\mu\text{L}$  y hasta  $5 \text{ L}$ . Para volúmenes de  $5 \text{ L}$  en adelante, la estabilidad de temperatura durante la calibración podrá ser de  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  en dos horas.

Las balanzas deben situarse en un lugar libre de vibraciones y corrientes de aire.

Cuando se calibran dispositivos para medir micro-volúmenes, la humedad relativa del laboratorio deberá estar arriba del  $50 \%$ .

#### 4.5. Competencia técnica del personal

El personal encargado de realizar las calibraciones deberá contar por lo menos con un nivel académico técnico, además de tener conocimientos comprobables en:

Metrología básica.

- Términos básicos de metrología.
- Características de los instrumentos de medida.
- Trazabilidad metrológica y patrones de medida.
- Sistema internacional de unidades, SI.
- Estructura metrológica nacional.

Ley Federal de Metrología, Título segundo, Metrología.

Metrología de volumen.

- Normatividad aplicable.
- Métodos de calibración.
- Especificaciones de construcción de recipientes volumétricos.

Estimación de incertidumbres.

NMX-EC-17025-IMNC edición vigente.

Política de trazabilidad metrológica, incertidumbre y ensayos de aptitud de la ema

Debe contar con experiencia en la calibración de recipientes volumétricos comprobable mínimo de un año y habilidad demostrada durante la evaluación.

Ejemplos:

1. Se requiere habilidad para aforar un matraz volumétrico con el fin de obtener una repetibilidad confiable.
2. Para la calibración de una pipeta de pistón, se requiere experiencia y habilidad para realizar la secuencia del ciclo de pipeteo en 60 segundos como máximo. Los resultados deberán estar dentro de los errores máximos permisibles que marca la norma ISO 8655-2 [8].

### 5. CONFIRMACIÓN METROLÓGICA Y CALIFICACIÓN DE EQUIPOS

Este apartado es especialmente importante para las mediciones realizadas en un laboratorio de ensayo.

### 6. TRAZABILIDAD METROLOGICA DE LAS MEDICIONES

Los aspectos relacionados con la trazabilidad metrológica de las mediciones son acordes con lo dispuesto en la política vigente de la ema [12].

La trazabilidad metrológica de los resultados obtenidos con los patrones y equipos de medida debe ser conforme a lo establecido en la política de trazabilidad de la ema.

## 6.1. Trazabilidad metrológica, calibración y patrón

*Trazabilidad metrológica:* Propiedad de un resultado de medida por el cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida [1].

### Notas:

- i. El resultado de una medición o el valor de un patrón están relacionados con referencias determinadas.
- ii. Este concepto se expresa frecuentemente por el adjetivo trazable.
- iii. La sucesión de patrones y calibraciones que relacionan un resultado de medida con una referencia es llamada cadena de trazabilidad metrológica.

*Patrón de medida:* Realización de la definición de una magnitud dada, con un valor determinado y una incertidumbre de medida asociada, tomada como referencia [1].

*Calibración:* Operación que bajo condiciones específicas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación [1].

*Verificación:* Aportación de evidencia objetiva de que un elemento satisface los requisitos especificados [1].

Debe notarse que la calibración NO incluye operaciones de ajuste.

## 6.2. Utilidad de la trazabilidad metrológica

La trazabilidad metrológica es la propiedad de los resultados de medición que permite hacer comparaciones entre ellas, por lo que es indispensable para construir la confianza en las mismas. Cabe subrayar que sólo tienen sentido las comparaciones entre medidas asociadas a una misma magnitud.

La trazabilidad metrológica de un resultado de medición está relacionada con la disseminación de la unidad correspondiente a esa medición. La expresión del valor de una magnitud incluye la referencia a una unidad de medida, la cual ha sido elegida por acuerdo, y por tanto, las medidas de la misma magnitud deben estar referidas a la misma unidad. Aun cuando la definición de trazabilidad metrológica no impone limitaciones sobre la naturaleza de las referencias determinadas, es conveniente lograr la uniformidad universal de las mismas mediante el uso de las unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, las cuales ya han sido convenidas en el marco de la Convención del Metro. En México, es obligatorio el uso del Sistema General de Unidades de Medida [3], el cual contiene a las unidades del SI.

La definición de cada una de las unidades del SI puede llevarse a la práctica mediante el uso de algún instrumento, artefacto o sistema de medición, lo cual de hecho, es la realización física de la unidad de medida. Un patrón nacional de medida se establece mediante la realización física de una unidad de medida, con la característica de que mantiene, tanto la menor incertidumbre de medida en una nación, cuanto la comparabilidad con patrones nacionales de otros países. El patrón nacional constituye el primer eslabón de la cadena de trazabilidad metrológica en una nación. Estas realizaciones están usualmente bajo la responsabilidad de los institutos nacionales de metrología, quienes diseminan las unidades de medida al siguiente eslabón en la cadena de trazabilidad metrológica. Las calibraciones de instrumentos o patrones de medida constituyen los eslabones de la cadena de trazabilidad metrológica.

Las magnitudes derivadas tienen trazabilidad metrológica originada en más de una referencia determinada, en cuyo caso aparecen varias cadenas de trazabilidad metrológica que parten de las unidades base que componen la unidad derivada, y se encuentran en un punto de concurrencia que eventualmente conecta a las medidas bajo examen. Nuevamente, las cadenas pueden estar constituidas por calibraciones o por la aplicación apropiada de los métodos correspondientes.

### **6.3. Elementos de la trazabilidad metrológica**

Los criterios relativos a la trazabilidad metrológica de los resultados de medición deben atender los elementos siguientes

- a. el resultado de las mediciones cuya trazabilidad metrológica se desea mostrar;
- b. las referencias determinadas, preferentemente patrones nacionales o internacionales;
- c. cadena de comparaciones, es decir conjunto de calibraciones que conecta el resultado de la medición con las referencias determinadas;
- d. el valor de la incertidumbre de medida en cada eslabón preferentemente;
- e. la referencia al procedimiento de calibración, en cada eslabón preferentemente;
- f. la referencia al organismo responsable de la calibración en cada eslabón.

La siguiente es la lista de los equipos de medida que deben estar calibrados con trazabilidad metrológica a los patrones correspondientes de acuerdo a la política de trazabilidad de ema, para llevar acabo calibraciones de volumen por el método gravimétrico.

1. Balanza (patrones nacionales, según política de trazabilidad de ema)
2. Termómetros
3. Higrómetro
4. Barómetro

Por otro lado, para asegurar que la trazabilidad metrológica de un resultado de medición o del valor de un patrón se mantiene, es indispensable tener un registro de los tiempos de calibración y vigencia de la calibración que garanticen el buen funcionamiento de los equipos y una incertidumbre confiable.

La forma de garantizar el estado de calibración de los instrumentos o patrones entre calibración y calibración es a través de la verificación periódica de los valores registrados en los informes o certificados.

Para mantener la trazabilidad metrológica de los resultados de medición de la balanza es recomendable verificar periódicamente que los resultados sean confiables, esto se puede hacer por ejemplo, tomando como referencia un juego de pesas con calibración vigente, de clase y exactitud adecuadas para la balanza que se quiere verificar, teniendo en cuenta las precauciones que implica el manejo de las pesas como es el uso de guantes de algodón y el mantenerlas en un lugar libre de polvo.

El uso de patrones de control tiene el propósito de:

- a) asegurar el mantenimiento de la trazabilidad metrológica de los resultados de medición mediante la comprobación del estado de calibración de los instrumentos entre las calibraciones programadas;
- b) estimar la contribución de la incertidumbre de la medida atribuible a la deriva de los instrumentos de medida; y,
- c) determinar con mayor certeza los periodos de calibración.

Es posible lograr trazabilidad metrológica a las unidades apropiadas en alcances de medición distintos a los cubiertos por las referencias determinadas, siempre y cuando se aplique un procedimiento de medida previamente validado para ello.

Por ejemplo, se logra trazabilidad metrológica para valores de medida muy grandes de masa que no están cubiertos por el patrón nacional mediante la aplicación del método de sustitución de carga, siempre y cuando, el método de medida esté validado y el laboratorio demuestre su competencia para aplicarlo, entendiendo que la validación del método incluye la correcta estimación de la incertidumbre de medida realizables con tal método.

La demostración de estos elementos se logra mediante el examen de los certificados de calibración o certificación de materiales de referencia asociados a cada uno de los elementos de la cadena. Deben examinarse con detalle los elementos asociados a los eslabones dentro de la cadena de comparaciones. En particular, dentro del laboratorio de calibración, se examinará el eslabón que da trazabilidad metrológica a sus patrones de referencia y el



eslabón que da trazabilidad metrológica a las mediciones que realiza. Conviene revisar estrictamente los eslabones que conectan el patrón de referencia del laboratorio con la referencia determinada cuando haya dudas al respecto.

Se recomienda la revisión del Apéndice C del Arreglo de Reconocimiento Mutuo, ARM del CIPM [14] disponible en <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>, cuando el laboratorio declare la trazabilidad metrológica de sus resultados de medición a patrones nacionales de otros países, en cuyo caso debe contar con la autorización expresa de la Dirección General de Normas, de acuerdo a la política de trazabilidad de ema.

Para facilitar la demostración de la trazabilidad metrológica, el laboratorio debe documentar la trazabilidad metrológica, en donde se muestren las unidades, los patrones, las referencias a las calibraciones, la incertidumbre de medida y la identificación del organismo responsable de cada calibración. Cuando el mensurando es definido por un método de medida, los patrones de referencia se sustituyen con el nombre del método de medida y la expresión matemática del modelo de la medición. En el anexo B se encuentra un ejemplo de la documentación de la trazabilidad metrológica de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad metrológica hasta el patrón internacional de masa mantenido en el BIPM y al patrón nacional de temperatura termodinámica.

## 7. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

Los aspectos relacionados con la incertidumbre de medida deben ser acordes con lo dispuesto en la política de ema al respecto [13].

*Incertidumbre de medida:* Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza [1].

### 7.1. Elementos de la incertidumbre de medida

Todo resultado de medición debe ser acompañado de un estimación de su incertidumbre. La expresión de la incertidumbre de medida debe indicar claramente el intervalo de los valores atribuibles al mensurando, además de una declaración del nivel de confianza  $p$  asociado a ese intervalo, o una indicación con información equivalente como el llamado factor de cobertura  $k$ . Esta nomenclatura es idéntica a la usada en los incisos 6.2 y 6.3 de [5].

*Nivel de confianza:* El valor  $(1 - \alpha)$  representa la probabilidad asociada con un intervalo de confianza o un intervalo de cobertura estadística [5].

*Factor de cobertura:* Número mayor que uno por el que se multiplica una incertidumbre típica combinada de medida para obtener una incertidumbre expandida [1].

La declaración de la incertidumbre de medida es indispensable en los resultados de calibración o en la aplicación de mediciones en los procesos de disseminación de unidades de medida, dado que éstos denotan los eslabones de la cadena de trazabilidad metrológica.

Los ensayos usualmente tienen el propósito de llevar a cabo la verificación de la conformidad con requisitos establecidos, mediante la comparación de éstos con los resultados de sus mediciones. Los resultados de tal verificación pueden ser conforme, no conforme o sin decisión, dándose esta última situación cuando el intervalo de valores determinado por el resultado de la medición y su incertidumbre contiene al menos uno de los valores del requisito especificado. Una explicación más extensa se encuentra en [23], cuyos conceptos son completamente aplicables a mediciones de magnitudes diversas aunque el documento esté enfocado a mediciones de longitud.

## 7.2. Estimación de la incertidumbre de medida.

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

$$V_{20} = (M_2 - M_1) \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha(t_r - 20)] + C_{rep} + C_{res} + C_{repro} \quad (1)$$

Donde:

$M_1$  Es la indicación de la balanza cuando se coloca sobre ella el recipiente vacío

$M_2$  es la indicación de la balanza cuando se coloca sobre ella el recipiente lleno

$\frac{1}{\rho_A - \rho_a}$  Factor de corrección por el efecto del empuje del aire sobre el agua.

$1 - \frac{\rho_a}{\rho_B}$  Factor de corrección por el efecto de empuje causado por el volumen ocupado por la pesa de calibración de la balanza.

$1 - \alpha \cdot (t_r - 20)$  Factor de corrección por temperatura, relacionado con el coeficiente de dilatación cúbica del recipiente y de la diferencia entre la temperatura de trabajo y la de referencia (20 °C).

Donde:

$V_{20}/\text{cm}^3$ : Volumen del recipiente a la temperatura de referencia de 20 °C.

$\rho_a/(\text{g}/\text{cm}^3)$ : Densidad del aire.

|                          |   |
|--------------------------|---|
| $\rho_A/(g/cm^3)$ :      | Densidad del agua a la temperatura de medición.   |
| $\rho_B/(g/cm^3)$ :      | Densidad de las pesas con las cuales se calibró la balanza.   |
| $\alpha/^\circ C^{-1}$ : | Coefficiente de dilatación cúbica del recipiente.   |
| $t_r/^\circ C$ :         | Temperatura del recipiente.   |
| $C_{rep}/cm^3$ :         | Corrección (contribución o cantidad auxiliar) por repetibilidad del proceso de calibración.   |
| $C_{res}/cm^3$ :         | Corrección (contribución o cantidad auxiliar) por resolución en el ajuste del menisco del instrumento bajo calibración. En el caso de instrumentos de pistón considerar la resolución de la escala. |
| $C_{repro}/cm^3$ :       | Corrección (contribución o cantidad auxiliar) por reproducibilidad del laboratorio.   |

La densidad del agua es función esencialmente de la temperatura, y la densidad del aire lo es de la temperatura, presión atmosférica y humedad relativa, los modelos matemáticos asociados con cada una de estas densidades se describen a continuación.

### 7.2.1. Densidad del agua.

Este modelo está tomado de la referencia [20] y es válida para temperaturas entre 0 °C y 40 °C, el modelo presentado no considera correcciones por presión y considera el uso de agua corriente (*tap water*) en el proceso de purificación del agua.

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

Donde:

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $t_A/^\circ C$ :         | temperatura del agua.  |
| $a_1/^\circ C$ =         | $-3.983\ 035 \pm 0.000\ 67$  |
| $a_2/^\circ C$ =         | 301.797  |
| $a_3/^\circ C^2$ =       | 522 528.9  |
| $a_4/^\circ C$ =         | 69.348 81  |
| $a_5/(kg\ m^{-3})$ =     | $999.974\ 950 \pm 0.000\ 84$   |
| $C_{mpA}/(kg\ m^{-3})$ : | Cuando se usa agua corriente ( <i>tap water</i> ) en vez de agua oceánica $a_5$ toma el valor de $999.972\ kg/m^3$<br>Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del agua. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, no así su incertidumbre. |

### 7.2.2. Densidad del aire.

La densidad del aire se calcula usando el modelo simple de OIML R111, complementado por referencia [22], de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\rho_a = \frac{a_0 p - a_1 hr \times \exp(a_2 t_a + a_3 p)}{273.15 + t_a} + C_{m\text{pa}} \quad (3)$$

Donde:

|   |  |
|---|--|
| $p/\text{hPa}$ :                            | Presión atmosférica.   |
| $hr/\%$ :                                   | Humedad relativa, expresada en valor porcentual (e.g. 40 %).   |
| $t_a/^\circ\text{C}$ :                      | Temperatura del aire.  |
| $a_0/(\text{kg K hPa}^{-1} \text{ m}^{-3})$ | $= (3.484\ 785\ 8 \pm 0.000\ 002\ 1) \times 10^{-1}$   |
| $a_1/(\text{kg K m}^{-3})$                  | $= (9.174\ 8 \pm 0.006\ 4) \times 10^{-3}$   |
| $a_2/^\circ\text{C}^{-1}$                   | $= (6.249\ 2 \pm 0.001\ 9) \times 10^{-2}$   |
| $a_3/\text{hPa}^{-1}$                       | $= (-5.230 \pm 0.066) \times 10^{-5}$  |
| $C_{m\text{pa}}$ :                          | Corrección por modelo matemático para el cálculo de la densidad del aire. El valor estimado de esta variable aleatoria es cero, no así su incertidumbre. |

La ecuación 3 es válida para los siguientes intervalos de aplicación:  $15 < t/^\circ\text{C} < 27$ ,  $700 < p/\text{hPa} < 1013$  y  $0 < hr/\% < 80$ . La incertidumbre típica de medida asociada con el modelo matemático es de  $51 \times 10^{-6}$ , y no incluye las contribuciones relacionadas con las mediciones de presión atmosférica, temperatura ambiente y humedad relativa.

**Nota 7:** Pudiéndose utilizar la fórmula del CIPM 2007

### 7.2.3. Incertidumbre típica de medida.

La incertidumbre típica de medida del volumen se obtiene aplicando la ley de propagación de incertidumbres al modelo matemático expresado en la ecuación 1.

$$u(V_{20}) = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial M_2} \cdot u(M_2)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial M_1} \cdot u(M_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \cdot u(\rho_A)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} \cdot u(\rho_a)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \cdot u(\rho_B)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} \cdot u(\alpha)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} \cdot u(t_r)\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{rep}}} \cdot u(C_{\text{rep}})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{res}}} \cdot u(C_{\text{res}})\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{repro}}} \cdot u(C_{\text{repro}})\right)^2} \quad (4)$$

Donde:

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| $u(M_2)/\text{g}$ :                  | Incertidumbre correspondiente a la medición de masa del recipiente lleno.         |
| $u(M_1)/\text{g}$ :                  | Incertidumbre correspondiente a la medición de masa del recipiente vacío.         |
| $u(\rho_A)/(\text{g}/\text{cm}^3)$ : | Incertidumbre de la densidad del agua.  |
| $u(\rho_a)/(\text{g}/\text{cm}^3)$ : | Incertidumbre de la densidad del aire.  |
| $u(\rho_B)/(\text{g}/\text{cm}^3)$ : | Incertidumbre de la densidad de las pesas usadas en la calibración de la balanza. |

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| $u(\alpha)/(^{\circ}\text{C}^{-1})$ : | Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbico.            |
| $u(t_r)/(^{\circ}\text{C})$ :         | Incertidumbre de la temperatura del recipiente.                |
| $u(C_{\text{rep}})/(\text{cm}^3)$ :   | Incertidumbre por la repetibilidad del proceso de calibración. |
| $u(C_{\text{res}})/(\text{cm}^3)$ :   | Incertidumbre por la resolución en el ajuste del menisco.      |
| $u(C_{\text{repro}})/(\text{cm}^3)$ : | Incertidumbre por la reproducibilidad del laboratorio.         |

Derivando parcialmente la ecuación 1, respecto a cada una de las variables se obtienen los coeficientes de sensibilidad siguientes:

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial M_2} = \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = \frac{V_{20}}{M_2 - M_1} \quad (5)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial M_1} = - \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = - \frac{V_{20}}{M_2 - M_1} \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} = -(M_2 - M_1) \cdot \left( \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = - \frac{V_{20}}{\rho_A - \rho_a} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_a} &= (M_2 - M_1) \cdot \left[ \left( \frac{1}{(\rho_A - \rho_a)^2} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) - \frac{1}{\rho_B \cdot (\rho_A - \rho_a)} \right] \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = \\ &= V_{20} \cdot \left( \frac{1}{\rho_A - \rho_a} - \frac{1}{\rho_B - \rho_a} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} = (M_2 - M_1) \cdot \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \cdot \frac{\rho_a}{\rho_B^2} \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = \frac{V_{20} \cdot \rho_a}{\rho_B \cdot (\rho_B - \rho_a)} \quad (9)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial \alpha} = - (M_2 - M_1) \cdot \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \alpha \cdot (t_r - 20)] = - \frac{V_{20} \cdot (t_r - 20)}{1 - \alpha \cdot (t_r - 20)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial t_r} = - (M_2 - M_1) \cdot \frac{1}{\rho_A - \rho_a} \cdot \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_B} \right) \cdot \alpha = - \frac{V_{20} \cdot \alpha}{1 - \alpha \cdot (t_r - 20)} \quad (11)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{rep}}} = 1 \quad (12)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{res}}} = 1 \quad (13)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial C_{\text{repro}}} = 1 \quad (14)$$

#### 7.2.4. Incertidumbres de las variables de influencia.

**7.2.4.1. Incertidumbre de medida de las mediciones de masa de agua,  $M_2$  y  $M_1$ .** Esta incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo B y considera la incertidumbre del recipiente vacío y lleno; en cada una de éstas debe considerarse contribuciones por:

- resolución,  $u(R)$ ,
- calibración,  $u(C)$ ,
- Excentricidad,  $u(E)$ ,

La combinación de estas contribuciones para el recipiente vacío y lleno permitirá calcular la incertidumbre de la masa de agua.

Ejemplo:

$$u(M_1) = \sqrt{u^2(R) + u^2(C) + u^2(E)} \quad (15)$$

$$u(M_2) = \sqrt{u^2(R) + u^2(C) + u^2(E)} \quad (16)$$

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

Ejemplo.

La incertidumbre de la densidad del agua  $u(\rho_A)$

$$u(\rho_A) = \sqrt{u^2(t_A) \cdot \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A}\right)^2 + u^2(C_{\text{mp}_A}) \cdot \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial C_{\text{mp}_A}}\right)^2} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial C_{m\rho_A}} = 1$$

Donde:

El coeficiente de sensibilidad de la temperatura respecto de la densidad del agua se obtiene del modelo presentado en la ec. (2).

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t_A} = \frac{a_5}{a_3} \left[ \frac{(t_A + a_1)^2 \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)^2} - \frac{(t_A + a_1)^2}{(t_A + a_4)} - \frac{2 \cdot (t_A + a_1) \cdot (t_A + a_2)}{(t_A + a_4)} \right] \quad (18)$$

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

$$u(t_A) = \sqrt{\left(\frac{\Delta t_A}{\sqrt{12}}\right)^2 + u^2(R) + u^2(C)} \quad (19)$$

Donde:

$\Delta t_A/^\circ\text{C}$ : Gradiente de temperatura

$u(R)/^\circ\text{C}$ : incertidumbre por resolución del termómetro utilizado en la medición de temperatura del agua.

$u(C)/^\circ\text{C}$ : Incertidumbre típica de medida del termómetro, informada en el certificado de calibración.

$u(C_{m\rho_A})$  Representa la incertidumbre típica de medida asociada al modelo matemático empleado. En la referencia [20] se establece un valor de  $8.3 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ , con un factor de cobertura  $k = 2$ .

**7.2.4.3. Incertidumbre de la densidad del aire,  $\rho_a$ .** Evaluación tipo B que tiene por contribuciones la incertidumbre del modelo matemático usado para el cálculo de la misma, la incertidumbre de medida en las mediciones de temperatura del aire, humedad del aire y la presión atmosférica. En la estimación de la incertidumbre de cada una de ellas debe considerarse contribuciones por calibración, gradiente y resolución.

De acuerdo con referencia [22], los coeficientes de sensibilidad correspondientes a la densidad del aire son los siguientes:

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial p} = \frac{a_0 - a_1 \cdot a_3 \cdot h_r \cdot \exp(a_2 t_a + a_3 p)}{273.15 + t_a} \quad (20)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial hr} = - \frac{a_1 \cdot \exp(a_2 t_a + a_3 p)}{273.15 + t_a} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t_a} = - \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot hr \cdot \exp(a_2 t_a + a_3 p)}{273.15 + t_a} - \frac{a_0 \cdot p - a_1 \cdot hr \cdot \exp(a_2 t_a + a_3 p)}{(273.15 + t_a)^2} \quad (22)$$

Los valores correspondientes a las constantes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son aquéllos que se informan en la sección 7.2.2 de este documento. La incertidumbre típica de medida de la densidad del aire se estima usando la siguiente expresión,

$$u(\rho_a) = \sqrt{\left[ \frac{\partial \rho_a}{\partial t_a} \cdot u(t_a) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \rho_a}{\partial p} \cdot u(p) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \rho_a}{\partial hr} \cdot u(hr) \right]^2 + \left[ \frac{\partial \rho_a}{\partial C_{m\rho_a}} \cdot u(C_{m\rho_a}) \right]^2} \quad (23)$$

Valores numéricos representativos para los coeficientes de sensibilidad referidos en las ecuaciones 20, 21 y 22, son los siguientes:

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t_a} \approx -4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3/\text{°C}$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial p} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3/\text{hPa}$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial hr} \approx -1 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3/\%$$

**7.2.4.4. Incertidumbre de la densidad de las pesas usadas en la calibración de la balanza,  $\rho_B$ .** Evaluación tipo B, que de preferencia debe ser consultada con el laboratorio que presta el servicio de calibración de la balanza; en todo caso, un valor aceptable según la OIML R111 es de 3 % del valor de densidad de la masa usada, con una distribución rectangular. Esta contribución puede omitirse cuando el método de pesado es por lectura directa y la balanza esta calibrada en masa convencional.

**7.2.4.5. Incertidumbre de la temperatura del recipiente,  $t_r$ .** Evaluación tipo B, en la cual deben incluirse contribuciones por calibración, gradiente y resolución. Se considera que la temperatura del recipiente es la misma que la temperatura del agua; sin embargo, en la estimación de la incertidumbre por gradiente deben tomarse en cuenta los siguientes aspectos:

1. La temperatura que se le asigna al recipiente bajo calibración es la temperatura del agua y ésta en muchos casos se mide en el recipiente contenedor donde se almacena el agua que es usada para realizar la calibración y



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

**7.2.4.6. Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica,  $\alpha$ .** Evaluación tipo B, que generalmente se toma de la información del fabricante del recipiente, una incertidumbre aceptable en este tipo de coeficientes es considerar una variación de  $\pm 10\%$  del valor del coeficiente con una distribución rectangular.

Ejemplo.

Incertidumbre del coeficiente de dilatación cúbica de vidrio boro-silicato:

$$u(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 0.2}{\sqrt{12}} = \frac{1 \times 10^{-05} \cdot 0.2}{\sqrt{12}} = 2.9 \times 10^{-6}$$

En la siguiente tabla se presentan los coeficientes de dilatación cúbica para diferentes materiales:

| Material                 | $\alpha/(1^\circ\text{C})$ |
|--------------------------|----------------------------|
| Vidrio boro-silicato     | $1 \times 10^{-5}$         |
| Vidrio soda lime         | $2.5 \times 10^{-5}$       |
| Plástico (polipropileno) | $2.4 \times 10^{-4}$       |
| Acero inoxidable         | $4.77 \times 10^{-5}$      |
| Acero al Carbón          | $3.3 \times 10^{-5}$       |

**7.2.4.7. Incertidumbre por resolución en el ajuste del menisco,  $C_{\text{res}}$ .** Evaluación tipo B, esta incertidumbre tiene su origen al ajustar el menisco en la marca de aforo. La mejor estimación de esta variable aleatoria es cero y su incertidumbre típica de medida se evaluará atribuyéndole una forma de distribución uniforme. Los límites superior e inferior de la distribución uniforme dependen de las características geométricas del cuello.

**Nota 8:** La tabla 4 se presenta solo de referencia.

| <i>Tabla 4.</i> Ejemplo de estimación de incertidumbre de medida por resolución en el ajuste del menisco | Error en el ajuste,<br>$h/\text{mm}$<br>$\pm$ | Diámetro del cuello,<br>$d/\text{mm}$ | $u(C_{\text{res}})/\text{cm}^3$ |
|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|
|  | 0.1   | 13                                    | 0.007 6                         |
|  | 0.2   | 13                                    | 0.015                           |
|  | 0.25  | 13                                    | 0.019                           |
|  | 0.1   | 5.5                                   | 0.001 4                         |
|  | 0.2   | 5.5                                   | 0.002 7                         |
|  | 0.25  | 5.5                                   | 0.003 4                         |

Modelo matemático para la estimación de la incertidumbre por ajuste del menisco:

$$u(C_{\text{res}}) = \frac{2 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot h}{4\sqrt{12}} \quad (24)$$

Donde:

$d/\text{mm}$ : diámetro del tubo en la marca de aforo

$h/\text{mm}$ : Error por ajuste del menisco. Distancia vertical (abajo o arriba de la línea de aforo) en la que se incurre al ajustar el menisco. (ver datos característicos en tabla 4).

El error mínimo de  $h$  en la estimación de la incertidumbre por ajuste del menisco es de  $\pm 0.25$  mm (a menos que el laboratorio use un tipo de escala óptica y demuestre lo contrario)

**7.2.4.8. Incertidumbre por repetibilidad del proceso de calibración,  $C_{\text{rep}}$ .** Esta es una variable aleatoria incluida para incorporar la variabilidad experimentada durante el proceso de calibración; el valor de tendencia central que se asigna a esta variable aleatoria es cero, y la incertidumbre tiene una forma de evaluación tipo A; su incertidumbre típica de medida se estima con base en los volúmenes a 20 °C calculados en cada una de las pruebas realizadas en el proceso de calibración del recipiente, para ello debe calcularse la desviación típica experimental de los volúmenes referidos a 20 °C y tener en cuenta el número de mediciones realizadas de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$u(C_{\text{rep}}) = \frac{s(V_{20})}{\sqrt{n}} \quad (25)$$

Donde:

$s(V_{20})/\text{cm}^3$ : desviación típica de las mediciones.

$n$ : número de mediciones realizadas.

**7.2.4.9.** Incertidumbre por reproducibilidad del laboratorio  $C_{\text{repro}}$ . El valor que toma esta variable aleatoria es cero; su incertidumbre típica de medida se estima con base en los estudios particulares establecidos por cada laboratorio.

**7.2.4.10.** Grados de libertad. Los grados de libertad que se pueden asignar a cada una de las fuentes de incertidumbre se ejemplifican en la tabla 5.

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

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(V_{20})}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(V_{20})}{v_i}} \quad (26)$$

$$v_{ef} = \frac{u^4(V_{20})}{\frac{u^4(M_1)}{v_{M1}} + \frac{u^4(M_2)}{v_{M2}} + \frac{u^4(\rho_A)}{v_{\rho_A}} + \frac{u^4(\rho_a)}{v_{\rho_a}} + \frac{u^4(\rho_B)}{v_{\rho_B}} + \frac{u^4(\alpha)}{v_{\alpha}} + \frac{u^4(t_r)}{v_{t_r}} + \frac{u^4(C_{res})}{v_{C_{res}}} + \frac{u^4(C_{repro})}{v_{C_{repro}}} + \frac{u^4(C_{rep})}{n-1}} \quad (27)$$

donde:

$u(V_{20})$  es la incertidumbre típica de medida del mensurando  $V_{20}$ , calculada con la ecuación (1)

$u(x_i)$  es la contribución a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada

$v_i$  son los grados de libertad asociados a cada una de las variables de entrada, mostrados en la tabla 5.

**Tabla 5.** Grados de libertad asociados con las principales fuentes de incertidumbres que intervienen en la estimación de incertidumbre para recipientes volumétricos

| Fuente                              | Grados de libertad<br>$v$ |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Repetibilidad                       | $n - 1$                   |
| Resolución de la balanza            | 100                       |
| Calibración de la balanza           | 50                        |
| Densidad del agua                   | 100                       |
| Densidad del aire                   | 100                       |
| Densidad de las pesas de la balanza | 100                       |
| Coeficiente de dilatación cúbica    | 100                       |
| Resolución del termómetro           | 100                       |
| Calibración del termómetro          | 50                        |
| Temperatura del recipiente          | 100                       |

**7.2.4.11.** Incertidumbre expandida, informe del resultado. La incertidumbre expandida se calcula con la siguiente ecuación:

$$U(V_{20}) = u(V_{20}) \cdot t_{95.4, \nu_{ef}} \quad (28)$$

Donde:

$t_{95.45, \nu_{ef}}$  es el factor derivado de la distribución  $t$  de Student, con un nivel de confianza de 95.45 % y los grados efectivos de libertad, obtenidos para  $V_{20}$ .

**Nota 9:** El uso de la distribución de  $t$  de Student, justo al número efectivo de grados de libertad puede producir resultados de incertidumbre expandida significativamente distintos a cuando se usa simplemente el factor  $k = 2$ , cuando la contribución por repetibilidad es grande en comparación a las demás fuentes de incertidumbre, y el número de lecturas es pequeño.

## 8. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA

Deben indicarse los métodos de medida que es necesario validar para asegurar que:

- a) la trazabilidad metrológica de las mediciones se logra y se mantiene; y,
- b) que el valor de la incertidumbre de la medida es válido.

Cuando se realicen mediciones que se desvían de los requisitos inscritos en una Guía Técnica, deben identificarse y validarse los aspectos que puedan influir sobre la trazabilidad metrológica y la incertidumbre de medida. Algunas modalidades de validación están expuestas en la sección 5.4.5 de la referencia [2].

## 9. BUENAS PRÁCTICAS DE MEDICIÓN

### 9.1. Condiciones de medición y calibración.

Las mismas fuentes de error son inherentes tanto en la calibración como en el uso de los recipientes volumétricos; de tal manera que los recipientes deberán utilizarse de la misma forma en la que se calibraron, esto es, para contener o para entregar. Los factores que afectan la exactitud de las mediciones de volumen son los siguientes:

1. Temperatura
2. Equipo e instrumentos de medición
3. Limpieza del material volumétrico
4. Lectura y ajuste del menisco

## 9.2. Temperatura

La capacidad de un recipiente volumétrico varía con la temperatura. Por este motivo es importante que el líquido de prueba y el recipiente a calibrar sean colocados en el laboratorio, permaneciendo el tiempo suficiente, por lo menos 2 horas, para alcanzar el equilibrio con la temperatura del laboratorio, antes de iniciar la calibración.

El laboratorio deberá observar la estabilidad de temperatura adecuada, de acuerdo al recipiente que se va a calibrar (ver 4.4.6). La variación del volumen del recipiente depende también del coeficiente de dilatación cúbica del material (plástico, vidrio o metal) del que está fabricado.

## 9.3. Instrumentos de medida

La balanza, los termómetros, el higrómetro y el barómetro, son instrumentos indispensables en la calibración de los recipientes volumétricos por el método gravimétrico.

Todos los instrumentos que se utilizan deben estar calibrados para garantizar su trazabilidad metrológica conforme a la política de trazabilidad de ema y contar con un documento que lo demuestre. Además deberán contar con un programa de verificación periódica que permita comprobar que los valores de calibración se mantienen. Los intervalos de verificación van a depender de la frecuencia y uso de los instrumentos, se sugiere que sean cada tres meses por lo menos.

## 9.4. Limpieza del material volumétrico

Se debe asegurar que las superficies internas de los recipientes volumétricos están suficientemente limpias antes de ser calibrados, ya que cualquier superficie contaminada afecta el humedecimiento, la entrega característica y la definición del menisco.

Para tener la seguridad de que un recipiente de vidrio está adecuadamente limpio, éste deberá observarse durante el llenado: la superficie del vidrio deberá permanecer uniformemente húmeda y el menisco se observa sin deformación o distorsiones en las orillas.

Si las paredes del recipiente no están suficientemente limpias después del procedimiento de limpieza general, se recomienda continuar la limpieza con mezcla de peroxidisulfato de amonio. Esta mezcla requiere una manipulación muy cuidadosa, por lo que se debe trabajar en campana de extracción usando careta protectora y guantes durante su uso y preparación. El material limpio se guarda invertido sobre papel secante.

Los recipientes metálicos se lavan con agua y un desengrasante, asegurándose que en la superficie no quede suciedad o residuos.

Para las pipetas de pistón se utilizan puntas desechables que no requieren limpieza. Las puntas de pipeta deben usarse una sola vez, de lo contrario no se garantiza que conserven sus propiedades metroológicas.

#### **9.5. Lectura y ajuste del menisco**

La mayor fuente de error experimental asociada con la determinación del volumen es el ajuste del menisco, el cual depende del cuidado del observador y de la sección transversal del cuello donde se localiza el menisco.

Al hacer el ajuste del menisco, la iluminación debe arreglarse para que el menisco se vea oscuro y nítido en el contorno. Con éste propósito, el utensilio o recipiente deberá colocarse contra un fondo blanco y sombreado de iluminación indeseable. Esto puede lograrse, si se coloca un material oscuro detrás del recipiente, directamente debajo de la línea de graduación.

En algunos recipientes las líneas son muy cortas, de sólo una cuarta parte de la circunferencia del cuello, bajo estas circunstancias, es necesario que el operador dirija su vista de acuerdo a su mejor estimación del plano horizontal de la línea graduada.

Para disminuir el error en la transferencia del volumen, es importante que se use el mismo criterio de lectura de menisco durante la calibración y durante el uso del recipiente.

## 10. REFERENCIAS

- [1] NMX-Z-055-IMNC-2009, *Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, términos asociados (VIM); equivalente al documento ISO/IEC GUIDE 99:2007 y a la tercera edición del VIM.*
- [2] NMX-EC-17025-IMNC-2006, *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.*
- [3] NMX-008-SCFI-2002, *Sistema general de unidades de medida.*
- [4] NMX-CC-10012-IMNC-2004, *Sistema de gestión de las mediciones – Requisitos para procesos de medición y equipos de medición.*
- [5] NMX-CH-140-IMNC-2002 *Guía para la expresión de la incertidumbre de las mediciones; equivalente al documento Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.*
- [6] NMX-CH-20461-2005, *Directrices para la determinación de la incertidumbre para mediciones de volumen usando el método gravimétrico.*
- [7] ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use - Specification and test methods.*
- [8] ISO 8655-2:2002, *Piston-operated volumetric apparatus - Part 2: Piston pipettes.*
- [9] ISO 8655-6:2002, *Piston-operated volumetric apparatus - Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error.*
- [10] NMX-CH-4787-IMNC-2010, *Cristalería de laboratorio - Instrumentos volumétricos - Métodos para la calibración de su capacidad y uso.*
- [11] ISO/TR 20461:2000, *Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method.*
- [12] MP-CA006, *Trazabilidad de las Mediciones - Política de ema vigente.*
- [13] MP-CA005, *Incertidumbre de Mediciones - Política de ema vigente.*
- [14] *The mutual recognition arrangement, BIPM, (1999).* También en <http://www.bipm.fr/en/convention/mra>
- [15] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Supplement 1. Numerical Methods for the Propagation of Distributions.* Preparado por miembros de JCGM/WG1/SC1
- [16] P. Bedson y M. Sargent, *The development and application of guidance on equipment qualification of analytical instruments.* UK Laboratory of the Government Chemist, 1996.
- [17] CNM-MRD-PT-030, *Métodos analíticos adecuados a su propósito.* Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados.
- [18] L. O. Santiago y M. E. Guardado, *Estimación de la incertidumbre en la determinación de la densidad del aire,* 2002. [www.cenam.mx](http://www.cenam.mx)
- [19] S. Trujillo y R. Arias, *Incertidumbre en la calibración de un matraz volumétrico,* 2002. [www.cenam.mx](http://www.cenam.mx)

- [20] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell. *Recommended tables for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental report.*
- [21] W. Schmid y R. Lazos, *Guía para estimar la incertidumbre de la medición*, 2000. [www.cenam.mx](http://www.cenam.mx)
- [22] Arias R; *Ampliación del alcance de aplicación de la ecuación simple sugerida en OIML R111-1 para el cálculo de la densidad del aire*; Simposio de Metrología 2012.
- [23] JCGM 106:2012, *Evaluation of measurement data – the role of measurement uncertainty in conformity assessment*



### Anexo A.

#### Ejemplo del presupuesto de incertidumbre en la determinación del volumen de un recipiente de 100 mL

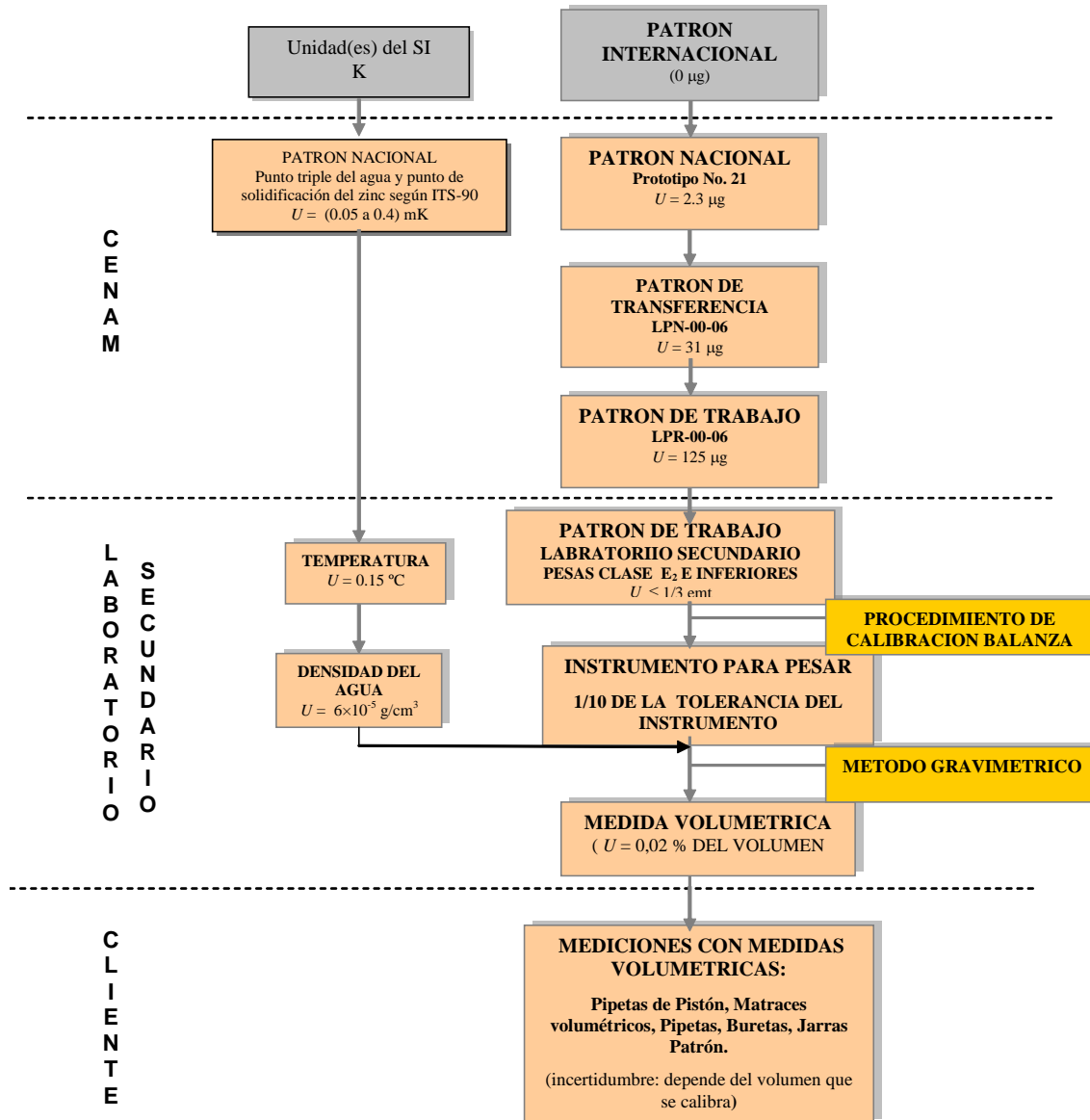
| EVALUACION DE INCERTIDUMBRE |                                       |                |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|--------------|---------------|--------------|----------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|-----------------------------|-----|---------|
| No.                         | Magnitud de entrada Xi                | Valor estimado | Fuente de    | Incertidumbre | Tipo de      | Incertidumbre  | Coef. de        | contribución | contribución | ° de libertad |                             |     |         |
|                             | Fuente de incertidumbre               | Xi             | Información  | original      | distribución | estandar u(xi) | sensibilidad ci | ui(y)<br>ml  | ui(y)²       | v             | u <sub>i</sub> <sup>4</sup> |     |         |
| 0                           | Volumen calibrado a 20 °C             | 99.969         |              | mL            |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
| 1                           | Masa de agua [g]                      | 99.6916        |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
| 1.1                         | Lectura recipiente lleno              | 161.3569       |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Resolución                            |                | Balanza      | g             | 0.0001       | Rectangular    | 2.89E-05        | cm³/g        | 1.00         | 2.9E-05       | 8.380E-10                   | 100 | 7.0E-21 |
| 1.2                         | Lectura recipiente vacío              | 61.6656        |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Resolución                            |                | Balanza      | g             | 0.0001       | Rectangular    | 2.89E-05        | cm³/g        | -1.00        | -2.9E-05      | 8.380E-10                   | 100 | 7.0E-21 |
| 1.3                         | Corrección lectura recipient          | 0.0005         |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Calibración Exactitud y repetibilidad |                | Certificado  | g             | 0.0005       | normal, k=2    | 2.50E-04        | cm³/g        | 1.00         | 2.5E-04       | 6.285E-08                   | 50  | 7.9E-17 |
|                             | Calibración Excentricidad             |                | Certificado  | g             | 0.0002       | Rectangular    | 5.77E-05        | cm³/g        | 1.00         | 5.8E-05       | 3.352E-09                   | 50  | 2.2E-19 |
| 1.4                         | Corrección lectura recipient          | 0.0002         |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Calibración Exactitud y repetibilidad |                | Certificado  | g             | 0.00035      | normal, k=2    | 1.75E-04        | cm³/g        | -1.00        | -1.8E-04      | 3.080E-08                   | 50  | 1.9E-17 |
|                             | Calibración Excentricidad             |                | Certificado  | g             | 0.00025      | Rectangular    | 7.22E-05        | cm³/g        | -1.00        | -7.2E-05      | 5.237E-09                   | 50  | 5.5E-19 |
| 2                           | Densidad del aire (g/cm³)             | 0.000955       |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
| 2.1                         | Ecuación                              |                | PTM-MA-24E-2 | g/cm³         | 2.4E-07      | normal, k=1    | 2.40E-07        | g/(g/cm³)²   | 87.7         | 2.1E-05       | 4.429E-10                   | 100 | 2.0E-21 |
| 2.2                         | T aire [°C]                           | 20.8           |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Calibración                           |                | Certificado  | °C            | 0.1          | normal, k=2    | 5.00E-02        | cm³/°C       | -3.2E-04     | -1.6E-05      | 2.581E-10                   | 50  | 1.3E-21 |
|                             | Gradiente                             |                | Mediciones   | °C            | 0.5          | Rectangular    | 1.44E-01        | cm³/°C       | -3.2E-04     | -4.6E-05      | 2.150E-09                   | 100 | 4.6E-20 |
|                             | Resolución                            |                | Instrumento  | °C            | 0.1          | Rectangular    | 2.89E-02        | cm³/°C       | -3.2E-04     | -9.3E-06      | 8.602E-11                   | 100 | 7.4E-23 |
| 2.3                         | Humedad [%]                           | 48             |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Calibración                           |                | Certificado  | %             | 1.6          | normal, k=2    | 8.00E-01        | cm³/%        | -9.5E-06     | -7.6E-06      | 5.797E-11                   | 50  | 6.7E-23 |
|                             | Gradiente [%]                         |                | Mediciones   | %             | 5            | Rectangular    | 1.44E+00        | cm³/%        | -9.5E-06     | -1.4E-05      | 1.887E-10                   | 100 | 3.6E-22 |
|                             | Resolución                            |                | Instrumento  | %             | 0.01         | Rectangular    | 2.89E-03        | cm³/%        | -9.5E-06     | -2.7E-08      | 7.549E-16                   | 100 | 5.7E-33 |
| 2.4                         | Presión [hPa]                         | 810.4          |              |               |              |                |                 |              |              |               |                             |     |         |
|                             | Calibración                           |                | Certificado  | hPa           | 0.04         | normal, k=2    | 2.00E-02        | cm³/hPa      | 1.0E-04      | 2.1E-06       | 4.320E-12                   | 50  | 3.7E-25 |
|                             | Gradiente [hPa]                       |                | Mediciones   | hPa           | 1            | Rectangular    | 2.89E-01        | cm³/hPa      | 1.0E-04      | 3.0E-05       | 9.001E-10                   | 100 | 8.1E-21 |
|                             | Resolución                            |                | Instrumento  | hPa           | 0.01         | Rectangular    | 2.89E-03        | cm³/hPa      | 1.0E-04      | 3.0E-07       | 9.001E-14                   | 100 | 8.1E-29 |

|     |  |         |                        |                   |           |                |          |                                       |           |          |           |                          |         |
|-----|--|---------|------------------------|-------------------|-----------|----------------|----------|---------------------------------------|-----------|----------|-----------|--------------------------|---------|
| 3   | Densidad del agua [g/cm <sup>3</sup> ] | 0.99805 |                        |                   |           |                |          |                                       |           |          |           |                          |         |
| 3.1 | Ecuación [g/cm <sup>3</sup> ]          |         | Tanaka                 | g/cm <sup>3</sup> | 0.0000008 | normal, k=2    | 4.00E-07 |                                       | 1.0E+02   | 4.0E-05  | 1.608E-09 | 100                      | 2.6E-20 |
|     | Temperatura del agua [°C]              | 20.7    |                        |                   |           |                |          |                                       |           |          |           |                          |         |
|     | Calibración                            |         | Certificado            | °C                | 0.015     | normal, k=2    | 7.50E-03 | cm <sup>3</sup> /°C                   | -2.2E-02  | -1.6E-04 | 2.677E-08 | 50                       | 1.4E-17 |
|     | Gradiente                              |         | Mediciones             | °C                | 0.25      | Rectangular    | 7.22E-02 | cm <sup>3</sup> /°C                   | -2.2E-02  | -1.6E-03 | 2.479E-06 | 100                      | 6.1E-14 |
|     | Resolución                             |         | Instrumento            | °C                | 0.01      | Rectangular    | 2.89E-03 | cm <sup>3</sup> /°C                   | -2.2E-02  | -6.3E-05 | 3.966E-09 | 100                      | 1.6E-19 |
| 4   | Den. Masas [g/cm <sup>3</sup> ]        | 7.95    | Fabricante             |                   | 3         | Rectangular, % | 6.88E-02 | cm <sup>3</sup> /(g/cm <sup>3</sup> ) | 1.5E-03   | 1.0E-04  | 1.086E-08 | 100                      | 1.2E-18 |
| 5   | Temperatura dispositivo [°C]           | 20.7    |                        |                   |           |                |          |                                       |           |          |           |                          |         |
|     | Calibración                            |         | Certificado            | °C                | 0.015     | normal, k=2    | 7.50E-03 | cm <sup>3</sup> °C                    | -9.90E-04 | -7.4E-06 | 5.510E-11 | 50                       | 6.1E-23 |
|     | Gradiente entre Tagua y T aire         |         | Mediciones             | °C                | 0.5       | Rectangular    | 1.44E-01 | cm <sup>3</sup> °C                    | -9.90E-04 | -1.4E-04 | 2.041E-08 | 100                      | 4.2E-18 |
|     | Resolución                             |         | Instrumento            | °C                | 0.01      | Rectangular    | 2.89E-03 | cm <sup>3</sup> °C                    | -9.90E-04 | -2.9E-06 | 8.163E-12 | 100                      | 6.7E-25 |
| 6   | Coef. Cúbico de exp. [1/°C]            | 0.00001 | Información Fabricante |                   | 9.90E-07  | Rectangular    | 2.86E-07 | cm <sup>3</sup> /°C                   | -7.10E+01 | -2.0E-05 | 4.115E-10 | 100                      | 1.7E-21 |
| 7   | Ajuste de menisco                      |         | ISO 1042, Tabla 2      | cm <sup>3</sup>   | 0.033     | Rectangular    | 1.91E-02 | cm <sup>3</sup>                       | 1.00E+00  | 1.9E-02  | 3.630E-04 | 100                      | 1.3E-09 |
| 8   | Incertidumbre estandar                 |         |                        | cm <sup>3</sup>   |           |                |          | cm <sup>3</sup>                       |           | 1.9E-02  |           |                          |         |
|     | Incertidumbre estandar tipo A, ml      |         | Mediciones             | cm <sup>3</sup>   | 0.013     | tipo A         | 4.00E-03 | cm <sup>3</sup>                       | 1.00E+00  | 4.0E-03  |           | 9                        | 2.8E-11 |
|     | Incertidumbre estandar combinada       |         |                        | cm <sup>3</sup>   |           | tipo B         |          | cm <sup>3</sup>                       |           | 2.0E-02  |           | <i>v ef</i>              | 108     |
|     | Incertidumbre expandida                |         |                        | cm <sup>3</sup>   |           | tipo B         |          | cm <sup>3</sup>                       |           | 0.039    |           | <i>t<sub>95,45</sub></i> | 2.028   |
|     | Incertidumbre expandida                |         |                        | %                 |           | tipo B         |          | %                                     |           | 0.039    |           | <i>U<sub>exp.</sub></i>  | 0.040   |

Tabla 6. Ejemplo de presupuesto de incertidumbre

### Anexo B

Documentación de la trazabilidad metrológica de las mediciones realizadas con una medida volumétrica que ha sido calibrada por el método gravimétrico, donde se muestra la trazabilidad metrológica hasta el patrón internacional de masas mantenido en el BIPM.



### IDENTIFICACIÓN DE CAMBIOS

| INCISO           | PÁGINA  | CAMBIO(S)   |
|------------------|---------|---|
| Grupo de trabajo | 3       | Se actualiza el listado del grupo de trabaja que participó en la actualización del documento  |
| 3.1 Tabla 1      | 6       | Se actualizan valores de incertidumbres para pipetas de pistón, pipetas, volumen contenido en matraces volumétricos, buretas y picnómetros  |
| Nota 1           | 9       | Se actualiza el criterio sobre la incertidumbre a considerar para volúmenes intermedios entre los definidos   |
| 4.2              | 10      | Se actualiza el listado de documentos de consulta   |
| 4.4.1            | 11      | Se corrige el título de la Tabla 2  |
| 4.4.1            | 12      | Se incluye la Nota 5 respecto a los volúmenes menores al microlitro   |
| 4.4.2            | 12      | Se especifica lo relativo a los termómetros para medir la temperatura del agua y del aire   |
| 4.4.3            | 12      | Se especifica el requisito de incertidumbre para el barómetro   |
| 4.4.6            | 12      | Se incluye lo relativo a la humedad en el caso de microvolumen  |
| 6.1              | 14      | Se complementa el texto de las notas y se actualiza definición. Las notas se numeran de forma consecutiva   |
| 7                | 17      | Se actualiza la definición  |
| 7.2              | 18 y 19 | Se desglosa lo relativo a la masa del agua. Se define la posibilidad de llamar contribución o cantidad auxiliar a lo considerado como corrección (C). Se incluye la aportación por reproducibilidad del laboratorio |
| 7.2.1            | 19      | Se corrige el símbolo de la fórmula referida respecto a la densidad del agua  |
| 7.2.2            | 20      | Se actualiza lo relativo a la densidad del aire, se incluye la nota 7   |

|                |       |  |
|----------------|-------|--|
| 7.2.3          | 20    | Se desglosa lo relativo a la masa del agua. Se incluye la aportación por reproducibilidad del laboratorio  |
| 7.2.3          | 21    | Se corrige la derivada con respecto a la densidad del aire, ecuación (8)   |
| 7.2.4.1        | 22    | Se desglosa lo relativo a la masa del agua en las ecuaciones (15) y (16)   |
| 7.2.4.2        | 22    | Se incluye el coeficiente de sensibilidad en el cuadro del Ejemplo. Se corrigen signos algebraicos en la ecuación (18)   |
| 7.2.4.3        | 23-24 | Se complementa indicando los correspondientes coeficientes de sensibilidad y la incertidumbre típica de medida. Se corrigen signos algebraicos en las ecuaciones (22) y (23)       |
| 7.2.4.6        | 25    | Se incluye la nota 8 antes de la tabla 4 presentada como ejemplo. Se cambian valores de la tabla 4   |
| 7.2.4.7        | 26    | Se incluye el modelo matemático para la estimación de la incertidumbre por ajuste del menisco (ecuación 24) y la indicación del mínimo error de $h$ considerado como $\pm 0.25$ mm |
| 7.2.4.9        | 26    | Se define lo relativo a la incertidumbre por reproducibilidad del laboratorio  |
| 9.2            | 29    | Se redefine el tiempo suficiente para lograr el equilibrio térmico   |
| 9.5            | 30    | Se elimina la referencia al uso de una fuente de luz en el ajuste del menisco  |
| 10             | 31-32 | Se actualizan las referencias. Se incluye la referencia 33   |
| Anexo A        | 34    | En el ejemplo del presupuesto de incertidumbres – tabla 6, se actualiza el valor de la incertidumbre por ajuste del menisco y el valor de la incertidumbre expandida.              |
| Observaciones: |       |  |