
**Informe Final de Resultados de la Prueba de Aptitud Técnica para
Laboratorios de Calibración
LACOMET-DMF-03-2011**

Luis Damián Rodríguez Araya
Laboratorio Costarricense de Metrología
lrodriguez@lacomet.go.cr

Introducción

Las Pruebas de Aptitud Técnica son una herramienta útil para corroborar la competencia técnica de los involucrados y de aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos para sustentar las capacidades de medición reportadas por los participantes. Una Prueba de Aptitud Técnica piloteada por un Laboratorio Nacional de Referencia debe servir como guía y orientación para asegurar la mejora continua en la aplicación de métodos y procedimientos de trabajo de los laboratorios participantes.

1 Objetivos

1.1 Proporcionar información técnica relativa a las mediciones analíticas reportadas por los laboratorios de calibración, con respecto al valor del Volumen de patrones viajeros, cuyos volúmenes son conocidos.

1.2 Brindar un medio para evaluar la competencia técnica de los laboratorios de calibración que se encuentran en proceso de acreditación y los que han sido acreditados con relación a sus actividades de calibración, para el cumplimiento de la ECA-MC-P17 Política y Criterios para la Participación en pruebas de aptitud y otras comparaciones para los laboratorios.

1.3 Proveer a los laboratorios en general de una herramienta para que evalúen y demuestren su competencia técnica y en general la calidad de su trabajo y una forma de aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos para las capacidades de medición reportada ante sus clientes y demás interesados.

1.4 Promover el desarrollo de la infraestructura metrológica nacional y la confianza de los usuarios en la veracidad de los resultados de medición y calibración amparados por dicha infraestructura.

2. Resumen de la Ronda de Aptitud Técnica

Los laboratorios participantes determinaron por el método gravimétrico el valor del volumen contenido a 20 °C en dos matraces de 100 cm³ y el valor del volumen vertido a 20 °C de dos pipetas de 25 cm³, con sus respectivas corrección e incertidumbre expandida. Cada equipo volumétrico contaba con marcas de identificación grabada, clase de exactitud y valor nominal.

Tabla 1. Datos de los patrones para la comparación de volumen.

Equipos	Volumen Nominal cm ³	Marca	Identificación
Matraz	100	Duran	11
Matraz	100	Pyrex	12
Pipeta	25	Witeg	9
Pipeta	25	BRAND	10



Figura 1 y 2 Equipos volumétricos viajeros

Las determinaciones se realizaron por el método Gravimétrico, ya sea comparando contra patrones de masa o por lectura directa de la balanza

LACOMET como laboratorio piloto, determinó el volumen contenido por los matraces y el volumen vertido por pipetas antes del inicio de la ronda, después de cuatro participantes y al final de la ronda para comprobar la consistencia de las propiedades metrológicas de los equipos volumétricos viajeros.

Para la calibración de los equipos volumétricos viajeros cada participante utilizó sus patrones de referencia y balanzas. En el caso de utilizar patrones de masa, la trazabilidad en masa viene dada por los mismos, si el laboratorio realizó la medición utilizando el método de lectura directa de la balanza, la trazabilidad en masa estaría dada por la calibración de la balanza.

Un participante no reportó datos, los demás participantes reportaron el valor del volumen contenido o vertido de los todos equipos volumétricos viajeros con su corrección e incertidumbre expandida.

3. Laboratorios participantes

Los laboratorios participantes y sus correspondientes contactos técnicos son enlistados en la Tabla 2 presentada a continuación.

Tabla 2. Participantes en la comparación de volumen

Laboratorio	Acrónimo	Contacto Técnico
Laboratorio Costarricense de Metrología	LACOMET	Luis Damián Rodríguez Araya
Metrología Consultores S.A		Dennis Villalobos
Programa calidad, ambiente y metrología	PROCAME-UNA	Rafael Torres Navarro
Metcal Engineering Services	Met-Cal	Rolando Molina Montgomery Miralles M.
SCM Metrología y Laboratorios, S.A.	SCM	Edgar Sánchez
CAMÉRICA, S.A.	CAMÉRICA	Randall Fernández
Laboratorio de Metrología Biomédica	PROMED	Epifanía de Rotar

4. Programa y secuencia de entradas y salidas de los equipos viajeros

Para la circulación de los equipos volumétricos viajeros se estableció un cronograma de distribución de llegadas y salidas para los patrones del LACOMET. Se estableció de antemano que cada laboratorio participante era responsable de transportar los equipos volumétricos del LACOMET a su laboratorio y regresarlos al LACOMET en la fecha estipulada.

Tabla 3. Cronograma de llegadas y salidas de los equipos volumétricos viajeros para la comparación de volumen.

Nombre del Laboratorio	Fecha de inicio	Fecha de conclusión
Metrología Consultores S.A	2011-10-07	2011-10-20
PROCAME-UNA	2011-10-21	2011-11-02
SCM	2011-11-04	2011-11-16
CAMÉRICA*	2011-11-18	2011-11-30
Met-Cal	2011-12-02	2011-12-14
Laboratorio de Metrología Biomédica	2012-01-12	2012-01-24
CAMÉRICA	2012-01-26	2012-02-03

*El Participante no pudo realizar las mediciones en las fechas programadas inicialmente por problemas con las condiciones ambientales en su laboratorio

6. Valores de referencia reportados por el LACOMET

6.1 Estabilidad de los equipos volumétricos viajeros

El Laboratorio Piloto realizó la calibración de los equipos volumétricos viajeros antes del inicio de la ronda, entre las mediciones del Met-Cal y el Laboratorio de Metrología Biomédica y al final de la circulación de los mismos para el proceso de comparación, solo la pipeta código 10 no fue posible realizar la medición al final del proceso debido que se quebró en el traslado de regreso al LACOMET después de la medición del último participante.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 4. Resultados de estabilidad de los patrones viajeros

Análisis de Resultados Comparación LACOMET-DMF-03-2011								
Valor nominal	Identificación n	Corrección cm ³	Incert. (k=2) cm ³	Corrección cm ³	Incert. (k=2) cm ³	Corrección cm ³	Incert. (k=2) cm ³	Máxima Diferencia cm ³
		Julio 2011	Enero 2012		Febrero 2012		Máxima Diferencia	
100 cm ³	11	- 0,100	0,019	-0,090	0,018	-0,094	0,018	0,010
100 cm ³	12	-0,035	0,018	- 0,026	0,019	-0,023	0,018	0,012
25 cm ³	9	0,0302	0,0035	0,0253	0,0038	0,0274	0,0041	0,0049
25 cm ³	10	- 0,0096	0,0040	- 0,0135	0,0044	-----	-----	0,0040

Como conclusión para este punto, es posible notar que los matraces se mantienen estables durante y después del proceso de comparación. En el caso de las pipetas ambas presentaron una mayor deriva en el resultado de las mediciones.

Por lo que se determina que para el calculo de Error Normalizado, En, para el caso de las pipetas se va a incluir una incertidumbre asociada a la deriva de los equipos volumétricos viajeros, U_d . La misma se debe a la estabilidad o inestabilidad de los equipos volumétricos viajeros antes y después del desarrollo de la comparación, asociada a las incertidumbres estimadas y se determina de la siguiente manera:

$$U_d = k \sqrt{\left(\frac{V_{LPd} - V_{LPa}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (1)$$

Donde:

V_{LPd} valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al inicio de la comparación interlaboratorial

V_{LPa} valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al final de la comparación interlaboratorial

k factor de cobertura, $k = (0,95(2\sqrt{3}))$, con una probabilidad de cobertura de 95 %

6.2 Valores reportados por LACOMET

El valor de referencia para la ronda de aptitud técnica fue determinado por LACOMET, con la calibración del volumen a 20 °C de los equipos volumétricos viajeros antes del inicio de la ronda, entre las mediciones del Met-Cal y el Laboratorio de Metrología Biomédica y al final de la circulación de los mismos para el proceso de comparación, solo la pipeta código 10 no se midió al final de la intercomparación. Para determinar el valor de referencia de los equipos volumétrico para contener se promediaron los resultados obtenidos. Las incertidumbres expandidas reportadas con un factor de cobertura de $k=2$ para una probabilidad de cobertura de un 95 % son las siguientes:

Tabla 5. Resultados Calibración de equipos volumétricos a 20 °C del LACOMET

Identificación	Volumen nominal cm ³	Volumen obtenido en la calibración cm ³	Corrección cm ³	Incertidumbre expandida cm ³
11	100	99,906	- 0,094	0,019
12	100	99,972	- 0,028	0,019
9	25	25,0277	0,0277	0,0041
10	25	24,9884	- 0,0116	0,0044

7. Resultados de los participantes

Cada laboratorio participante realizó mediciones del valor del volumen que contienen los matraces a 20 °C y que vierten las pipetas a 20 °C, con su corrección e incertidumbre expandida, cada una de estas mediciones se realizó bajo las condiciones ambientales de trabajo propias de cada laboratorio. El laboratorio L04 no envió resultado de ninguno de los cuatro equipos.

Tabla 6. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, matraz de valor nominal de 100 cm³, código 11

Código	Volumen obtenido en la calibración, cm ³	Corrección, cm ³	Incertidumbre expandida, cm ³
L 01	99,944	- 0,056	0,019
L 02	99,830	- 0,170	0,011
L 03	99,856	- 0,144	0,024
L 04	-----	-----	-----
L 05	99,937	- 0,063	0,020
L 06	99,894	- 0,106	0,020

Tabla 7. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, matraz de valor nominal de 100 cm³, código 12

Código	Volumen obtenido en la calibración, cm ³	Corrección, cm ³	Incertidumbre expandida, cm ³
L 01	99,981	- 0,019	0,018
L 02	99,938	- 0,062	0,011
L 03	99,857	- 0,143	0,027
L 04	-----	-----	-----
L 05	100,015	0,015	0,020
L 06	99,966	- 0,034	0,020

Tabla 8. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, pipeta de valor nominal de 25 cm³, código 9

Código	Volumen obtenido en la calibración, cm ³	Corrección, cm ³	Incertidumbre expandida, cm ³
L 01	24,991	- 0,009	0,003
L 02	25,009	0,009	0,008
L 03	24,977	- 0,023	0,008
L 04	-----	-----	-----
L 05	24,9988	- 0,0012	0,0035
L 06	25,0320	0,0320	0,0060

Tabla 9. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, pipeta de valor nominal de 25 cm³, código 10

Código	Volumen obtenido en la calibración, cm ³	Corrección, cm ³	Incertidumbre expandida, cm ³
L 01	25,005	0,005	0,009
L 02	25,003	0,003	0,008
L 03	24,986	- 0,014	0,010
L 04	-----	-----	-----
L 05	25,0007	0,0007	0,0030
L 06	25,0004	0,0004	0,0052

7.2 Datos de Error Normalizado, E_n .

El valor del Error Normalizado, E_n , usado para la evaluación de los resultados reportados para los matraces, se obtuvo de la siguiente expresión:

$$E_n = \frac{|V_A - V_{PL}|}{\sqrt{U_A^2 + U_{PL}^2}} \quad (2)$$

Donde:

- V_A valor de Volumen reportado por el laboratorio participante.
- V_{PL} valor de volumen reportado por el LACOMET.
- U_A incertidumbre expandida, al 95 % de confianza, asociada al cálculo del volumen reportada por el laboratorio participante.
- U_{PL} incertidumbre expandida, al 95 % de confianza, asociada al cálculo del volumen reportada por el LACOMET.

El valor del Error Normalizado, E_n , usado para la evaluación de los resultados reportados para las pipetas, se obtuvo de la siguiente expresión:

$$E_n = \frac{|V_{LPd} - V_{LPa}|}{\sqrt{U_{LPd}^2 + U_{LPa}^2 + U_d^2}} \quad (3)$$

Donde:

- V_{LPd} valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al final de la comparación interlaboratorial
- V_{LPa} valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al inicio de la comparación interlaboratorial

- U_{LPd} incertidumbre expandida asociada valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al inicio de la comparación interlaboratorial
- U_{LPa} incertidumbre expandida asociada al valor de volumen reportado por el Laboratorio Piloto al final de la comparación interlaboratorial
- U_d Incertidumbre expandida asociada a la deriva de los equipos viajeros obtenido según la fórmula (1)

Los parámetros de análisis para el error normalizados son los siguientes:

$$E_n \leq 1, \text{ habrá consistencia}$$

$$E_n > 1, \text{ no habrá consistencia}$$

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla. 16 Tablas de valor del Error Normalizado del valor de volumen a 20 °C

Matraz 100 cm³, código 11	
Código	En
LACOMET	Referencia
L 01	1,4
L 02	3,4
L 03	1,6
L 04	---
L 05	1,1
L 06	0,4

Matraz 100 cm³, código 12	
Código	En
LACOMET	Referencia
L 01	0,4
L 02	1,5
L 03	3,5
L 04	---
L 05	1,6
L 06	0,2

Pipeta 25 cm³, código 9

Código	En
LACOMET	Referencia
L 01	5,4
L 02	1,9
L 03	5,0
L 04	---
L 05	4,1
L 06	0,5

Pipeta 25 cm³, código 10

Código	En
LACOMET	Referencia
L 01	1,5
L 02	1,5
L 03	0,2
L 04	---
L 05	1,9
L 06	1,5

8. Conclusiones

Uno de los laboratorios participantes no reportó resultados.

Con la excepción de la pipeta código 10, en general no hubo consistencia entre los resultados reportados por los participantes al compararse entre ellos, tanto para el volumen vertido por la pipeta como el contenido por el matraz.

La pipeta código 10, fue el equipo donde los resultados presentaron la menor dispersión de datos entre los participantes, en los demás equipos se obtuvieron diferencias de hasta más de una tolerancia de los equipos entre los resultados reportados entre los participantes.

Solo el laboratorio L06 obtuvo resultados satisfactorios para ambos matraces. El laboratorio L01 fue otro laboratorio que al menos presento un resultado satisfactorio en uno de los dos matraces.

No hubo un laboratorio que obtuviera resultados satisfactorios en el volumen vertido por las dos pipetas, solo los laboratorios L03 y L06 presentaron resultados satisfactorios para una de las dos pipetas.

Los laboratorios L02 y L05 no obtuvieron resultados satisfactorios para ninguno de los equipos medidos en la prueba de aptitud.

El participante L02 presento una incertidumbre subestimada en el calculo de la aporte de la incertidumbre por menisco, los demás participantes presentaron un calculo acorde a lo esperado en la incertidumbre reportada

Se necesita un mayor análisis de las técnicas y condiciones de calibración de los laboratorios, se requiere estandarizar más los procedimientos y condiciones de calibración por el método gravimétrico en volumen en los laboratorios que brindar estos servicios.

9 Referencias

- Norma ISO 4787: Laboratory Glass – Volumetric Glass Ware – Methods for Use and Testing of Capacity. 1984
- Norma ASTM D 1193-06, Standard Specification for Reagent Water, ASTM, 2006.
- M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Binell. “*Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports*”.
- Norma ASTM E 542-01 (2007), pp. 4-8.
- Centeno, L.M. Burgos, L. Becerra, L.O., *Determinación de la densidad del agua tipo I ASTM utilizada en CENAM con patrones sólidos de densidad*. Simposio de Metrología. México. 2004. pp. 1-2.
- OIML, *Recommendation R 111-1, Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3, and M3, Part 1: Metrological and technical requirements*, 2004.
- *Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medida (BIPM-IEC-IFCC-ISO-IUPAC-IUPAP-OIML)*, 2008.
- *Vocabulario Internacional de Términos Básico y Generales en Metrología (BIPM-IEC-IFCC-ISO-IUPAC-IUPAP-OIML)*, 2012.

- ISO 13528:2005, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. First Edition, 2005-09-01. Sec 7.5, pág 28.
- ISO/IEC Guide 43-1 and 2:1997, *Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons*. SCC, Nov 2001. Anexo A, A.2.1.4, pág 16; A.3.1.1, pág 17 y 18.
- MF-VO-PR-01 Procedimiento de calibración de equipo volumétrico por el método gravimétrico.
- MF-DT-02 Pruebas para el aseguramiento de la calidad de los resultados.
- OIML, Recomendación R-43 “*Standard graduated glass flasks for verification officers*”. 1981.

Apéndice A Gráficos

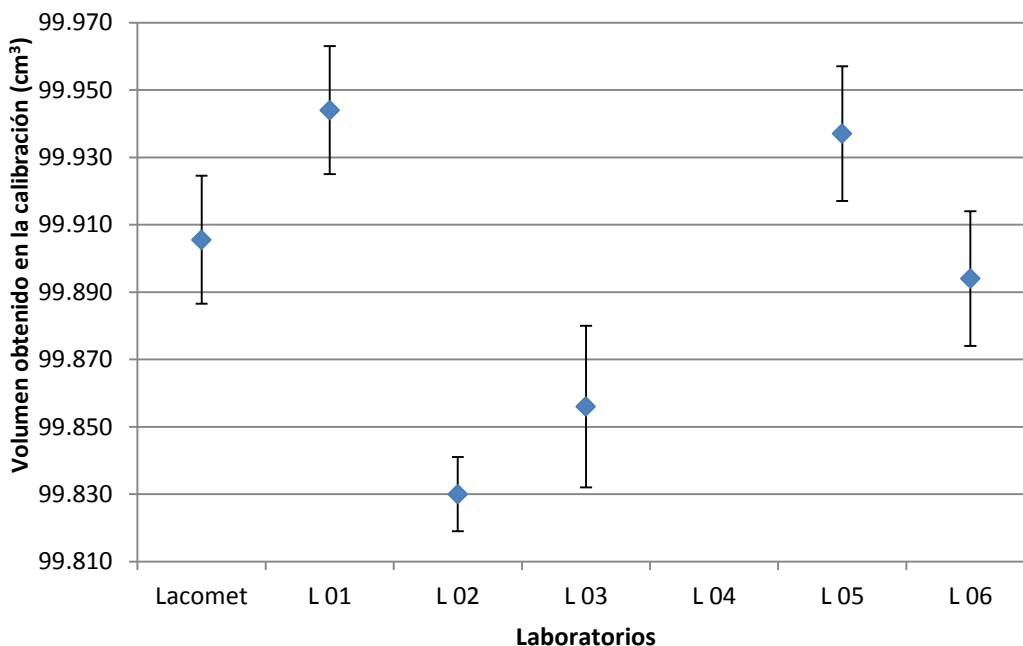


Figura 3. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, matraz de valor nominal de 100 cm³, código 11

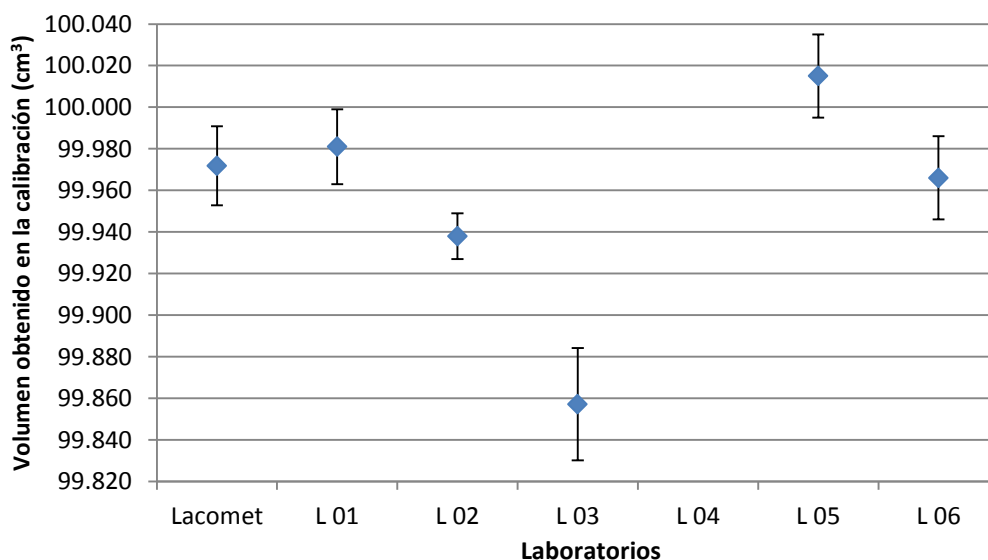


Figura 4. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, matraz de valor nominal de 100 cm³, código 12

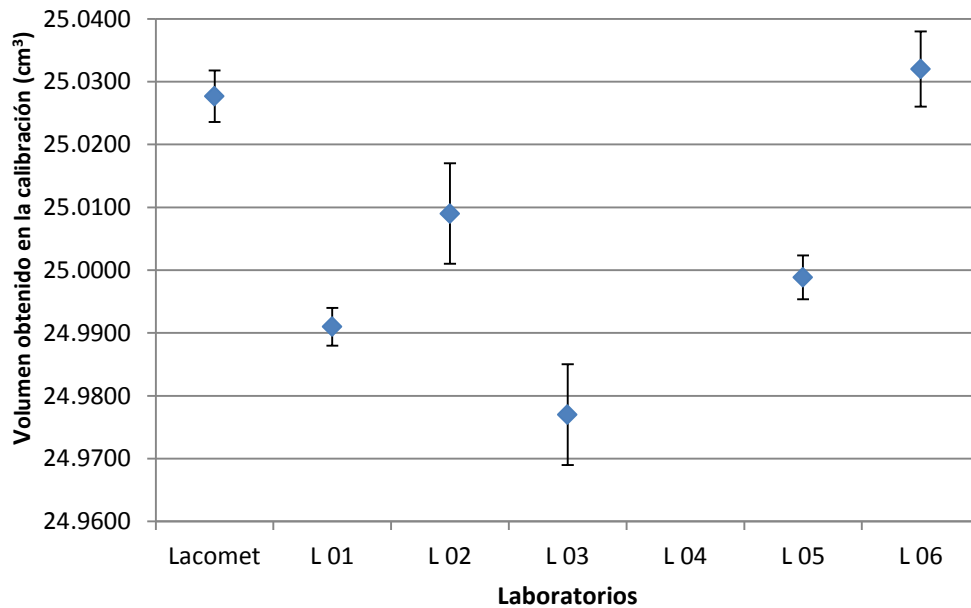


Figura 5. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, pipeta de valor nominal de 25 cm³, código 9

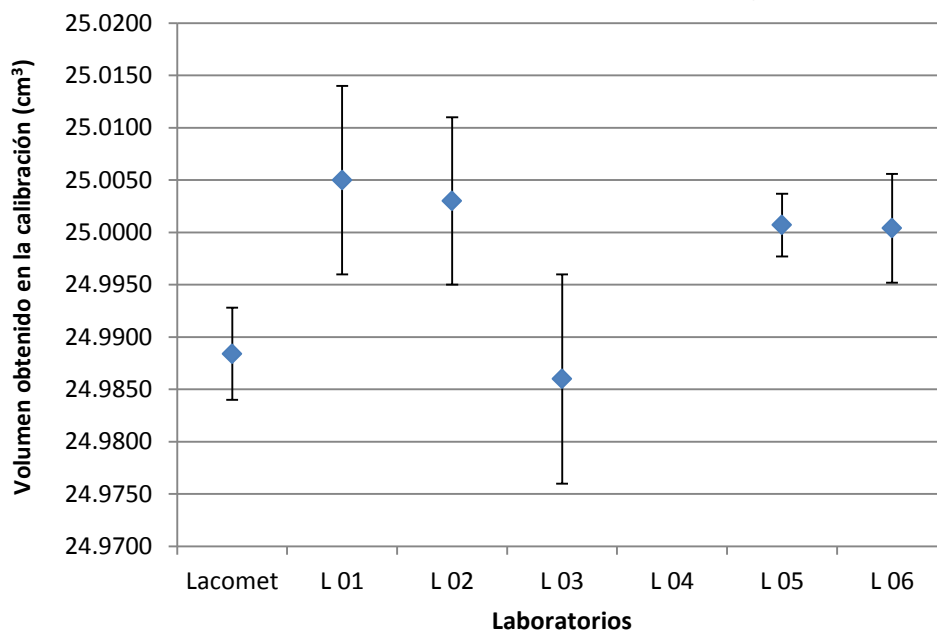


Figura 6. Resultados de los participantes de la calibración del equipo volumétrico, pipeta de valor nominal de 25 cm³, código 10