

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE INGENIERO FÍSICO

TITULADO
**“CALIBRACIÓN DE EQUIPOS ESPECTROFOTÓMETROS
EN EL RANGO ULTRAVIOLETA - VISIBLE”**

PRESENTADO POR:
MARÍA DEL CARMEN OLIVARES CANCHUMANI

Asesor
Dra. CARMEN EYZAGUIRRE GORVENIA

LIMA – PERU
2015

INDICE

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	2
CAPÍTULO 1. INTRODUCCION	4
1.1 Antecedentes	4
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo general	5
1.2.2 Objetivo específico	5
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEORICO	6
2.1 Métodos ópticos de análisis	6
2.2 Radiación electromagnética	7
2.3 Espectrofotometría	8
2.4 Equipo espectrofotómetro	9
2.5 Filtro Óptico	14
2.6 Filtro de densidad neutra	14
2.7 Metrología	15
2.8 Acreditación	19
2.9 CENAM	21
2.10 EMA	21
2.11 Determinación del error en espectrofotómetros	22
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	25
3.1 Procedimiento de calibración	25
3.2 Requisitos necesarios para la acreditación	25
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	34
4.1 Datos técnicos del equipo	35
4.2 Mediciones obtenidas	35

4.2.1 En la escala longitud de onda (λ)	34
4.2.2 En la escala fotométrica	36
4.3 Valores certificados del material de referencia (MRC) y su incertidumbre expandida	35
CAPÍTULO 5. DISCUSION	40
5.1 Tratamiento de datos	40
A. Calibración en la escala longitud de onda (λ)	40
B. Calibración en la escala de Transmitancia (τ)	40
C. Calibración en la escala de Absorbancia (α)	41
5.2 Presupuesto de la incertidumbre	42
5.3 Requisitos implementados en el laboratorio	50
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS	54
ANEXOS	55

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora Dra. Carmen Eyzaguirre por su constante apoyo en la realización del presente trabajo y por su dedicación en impartir los conocimientos requeridos.

A la sra. Anna Sagi Benedek, gerente general de la empresa KOSSODO SAC, quien me permitió poder desarrollar el presente trabajo, con un tema exclusivo del laboratorio de calibración de su empresa, siendo la primera empresa en el país en implementar el servicio de calibración de equipos de espectrofotometría en el rango Ultravioleta-Visible.

DEDICATORIA

A mis padres, Heriberto Urmán Olivares Calderón y Carmen Rosa Canchumuni Flores, con todo mi amor para ellos.

CALIBRACIÓN DE EQUIPOS ESPECTROFOTÓMETROS EN EL RANGO ULTRAVIOLETA-VISIBLE

RESUMEN

La calibración de espectrofotómetros consistió en realizar un conjunto de operaciones que tuvo como finalidad determinar la magnitud de los errores que comete el equipo al realizar las mediciones, dichos errores fueron obtenidos al comparar los resultados de cada medición con los valores certificados de un material de referencia, tomando en cuenta que las mediciones fueron realizadas bajo las mismas o similares condiciones ambientales y lugar de calibración.

El espectrofotómetro que se utilizó en este trabajo es de la marca Unico que trabaja con haz de luz simple.

En la calibración se tuvo en cuenta, la cuantificación de los errores y la incertidumbre de la escala fotométrica y la escala de longitud de onda. Los cuales sirven de base para conocer el estado en el que se encuentra respecto a las especificaciones del fabricante, clase de exactitud o los errores máximos permitidos del equipo.

Las incertidumbres en las escalas de longitud de onda y fotométrica se obtienen con las incertidumbres de los patrones de referencia. Para la calibración en la escala de longitud de onda se usó como patrón de referencia 01 filtro de óxido de holmio y 01 filtro de óxido de didimio. Para la escala fotométrica se usó 03 filtros con transmitancias de 1 % τ , 10 % τ y 50 % τ , respectivamente.

Los resultados obtenidos por el método de comparación, revelaron para la escala de longitud de onda se encuentra dentro de los límites especificados por el fabricante (exactitud). Para la escala fotométrica, en absorbancia no se puede determinar si el equipo se encuentra fuera de los límites de exactitud, para los resultados en 1% τ , debido que la contribución de la incertidumbre del patrón (material de referencia certificado) para el resultado de la incertidumbre expandida de la medición, representa el 99,5 %. En el valor de 10% τ , el resultado obtenido (error más la incertidumbre expandida), es mayor que la

exactitud del equipo, por lo tanto el equipo se encuentra de la especificación de exactitud proporcionada por el fabricante de $\pm 0,004 \alpha$.

Palabras clave: Espectrofotometro, Calibración, Acreditación.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

En el uso de los equipos de medición para nuestros ensayos es importante poder contar con lecturas confiables. Es debido a ello que para los espectrofotómetros se han desarrollado metodologías (técnicas) que nos permiten estudiar y aplicar los criterios convenientes y que han sido desarrollados por instituciones reconocidas como el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM).

Es por ello y en vista que actualmente en el país, la Dirección de Metrología del Instituto Nacional de la Calidad-INACAL (anteriormente Servicio Nacional de Metrología del Instituto Nacional de la Competencia y Propiedad Intelectual-INDECOPI), no realiza este tipo de calibraciones, la empresa privada Kossodo SAC vio la necesidad de brindar dichos servicios. Para ello, la empresa se capacitó en el CENAM con la finalidad de desarrollar un procedimiento que contenga el proceso de calibración así como el cálculo asociado, para obtener resultados de la calibración del equipo, como parte de la implementación de los requisitos necesarios para ampliar su acreditación con relación a la norma técnica ISO/IEC 17025 *Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración*, con el organismo peruano de acreditación, Dirección de Acreditación del Instituto Nacional de Calidad (INACAL-DA).

Es de interés de la empresa Kossodo SAC poder ampliar su acreditación para la calibración de estos equipos y ofrecer servicios de calidad con respaldo técnico, como sus servicios acreditados, en las magnitudes físicas de masa, volumen, temperatura y pH. Dado que el INACAL-DA cuenta con el Reconocimiento Multilateral (MLA) de IAAC (Inter American Accreditation), los organismos de acreditación reconocen las acreditaciones de cada país integrante del MLA, es decir que los certificados de calibración emitidos tienen validez en los países cuyos organismos acreditados cuenten con dicho reconocimiento.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general

- Desarrollar un procedimiento de calibración para espectrofotómetros que operen dentro del rango espectral Ultravioleta y Visible, en el marco de los lineamientos mínimos requeridos por la Dirección de Acreditación del Instituto Nacional de Calidad (INACAL-DA) para la acreditación del procedimiento con relación a la norma ISO/IEC 17025 *Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración*.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar los errores e incertidumbres en las mediciones realizadas por un espectrofotómetro operando dentro del rango espectral ultravioleta y Visible.
- Determinar que el equipo se encuentren dentro de los errores máximos permitidos (EMP) o especificaciones dadas por el fabricante (demostrar su correcto desempeño).

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1 Métodos ópticos de análisis

Son los métodos en lo que se miden la radiación electromagnética que emana de la materia o que interacciona con ella [1].

Se clasifican en:

2.1.1 Métodos espectroscópicos

Se basan en la medida de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante. En la tabla 1 se muestra la clasificación de los métodos espectroscópicos en función del espectro [1].

Tabla 1.

Clasificación de los métodos espectroscópicos según los espectros que representan	
Espectros de absorción	Espectros de emisión
Espectrometría ultravioleta-visible	Espectroscopía de emisión
Espectrometría Infrarroja	
Espectrometría Absorción atómica	Espectroscopía de llama
Espectrometría de microondas	Espectrofluorimetría
Espectrometría de dicroísmo circular	Espectrofosforimetría
Espectrometría de absorción de rayos X	Espectroscopía de rayos X
Espectrometría de resonancia magnética nuclear (rmn)	Espectroscopía de rayos gamma
Espectrometría de resonancia de spin electrónico (rse)	

2.1.2 Métodos no espectroscópicos

No miden espectros ni están relacionados con las transiciones entre estados de energía característicos, sino que mide cambios en la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética, como la dispersión. Cuando un haz de luz choca con una partícula la luz se dispersa, se refleja y se absorbe. La dispersión de la luz depende de: la longitud de onda de la luz, del tamaño de la partícula y del índice de refracción de la partícula en relación con el medio que la rodea. Son métodos no espectroscópicos: turbidimetría, nefelometría, que miden la dispersión de la luz.

2.2 Radiación electromagnética

Es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes que se propagan a través del espacio de un lugar a otro. No necesita de un medio material para propagarse. La radiación electromagnética comprende una gran gama de frecuencias; en el presente trabajo hemos utilizado dentro de la región del Ultravioleta y Visible (aproximadamente de 280 nm hasta 750 nm). La figura 1 muestra el rango espectral utilizado.

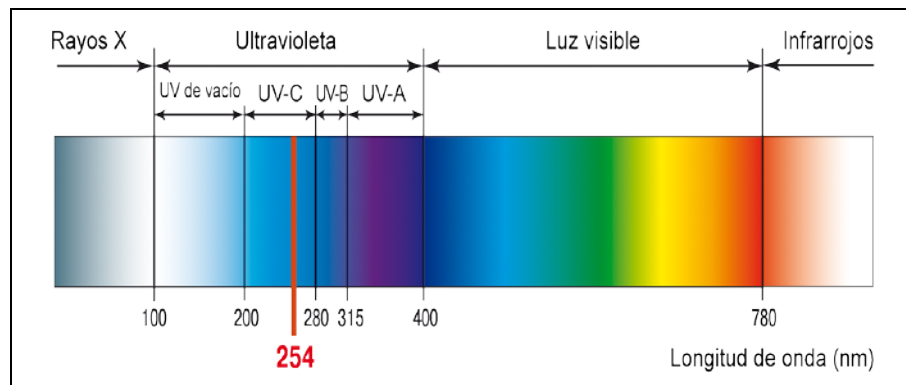


Figura 1 Espectro Ultravioleta-Visible

2.2.1 Interacción de la radiación con la materia

Cuando la luz incidente pasa de un medio a otro pueden ocurrir varios fenómenos: parte de la luz se trasmite, absorbe o se refleja.

Los medios pueden ser:

- Transparentes, transmiten la mayor parte de la luz, como se aprecia en la figura 2, no hay reflectancia (ρ), poca absorbanca (α) y existe una fuerte transmitancia (τ), como: el vidrio o el agua.
- Translucidos, son cuerpos que dejan pasar parte de la luz incidente, como el aceite.
- Opacos, no permiten la transmisión de la luz, como la madera.

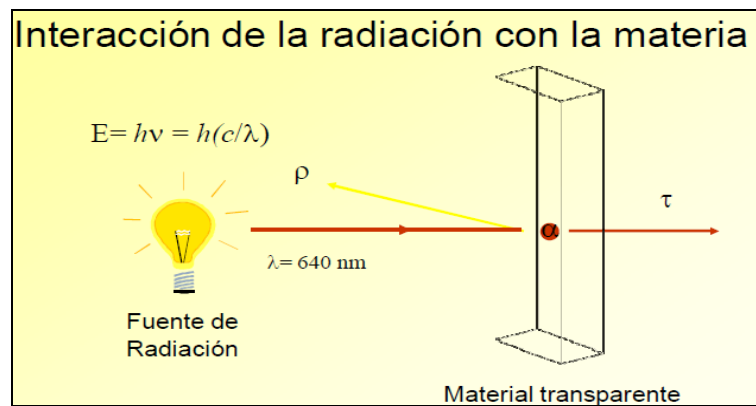


Figura 2 Interacción de la energía radiante con la materia.

2.3 Espectrofotometría

Método de análisis óptico, que utiliza la luz para medir la energía radiante (o flujo radiante), que es transmitido absorbido o reflejado por un material en función de la longitud de onda correspondiente a la energía radiante [1, 2].

Conceptos básicos utilizados en el presente trabajo:

a. Transmisión

Fenómeno por el cual la energía radiante pasa a través de un material sin cambiar la frecuencia.

b. Transmitancia (τ)

Magnitud que relaciona la energía radiante que atraviesa una muestra (I) y la energía radiante que incide sobre ella (I_0).

b.1. Transmitancia regular

Es la forma de transmisión sin difusión que indica la relación de energía radiante incidente y transmitida que emerge de la muestra sin sufrir desviación.

b.2. Transmitancia difusa

Es la forma de Transmisión en la que la energía radiante que atraviesa una muestra y es esparcida en todas direcciones.

c. Absorción

Pérdida de la intensidad de una radiación al atravesar un material.

d. Absorbancia (α)

Es la medida de la cantidad de la radiación absorbida.

e. Reflexión

Fenómeno en el cual la energía radiante que incide sobre una superficie u objeto es re-direccionada sin cambio de la frecuencia de sus componentes monocromáticos.

f. Reflectancia (ρ)

Medida de la energía radiante que es parcialmente proyectada en otras direcciones sin cambio en la frecuencia al incidir en una superficie.

g. Reflectancia regular

La luz que llega a un objeto es reflejada con el mismo ángulo que incide.

h. Reflectancia difusa

Medida de la luz que llega a un objeto y es dispersa en todas direcciones.

2.4 Equipo espectrofotómetro

Equipo que sirve para medir intensidad de la radiación con variación continua de la longitud de onda [1, 2, 4]

Fotómetro: Instrumento provisto de filtros para seleccionar una zona estrecha de longitud de onda y de una fotocélula o fototubo para medir la intensidad de la radiación.

2.4.1. Partes principales de un espectrofotómetro:

- **Compartimento de lámparas**

Donde se ubican las fuentes de radiación que emiten en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

Las características de las fuentes de radiación son:

- Debe producir un haz de radiación cuya potencia sea suficiente para facilitar la detección y medida.
- La señal de salida de la fuente de radiación debe ser estable.

Los tipos de fuentes:

- **Fuentes térmicas**

Consiste en calentar sólidos hasta la incandescencia, emitiendo radiación debido a la temperatura del sólido. El elemento comúnmente es el filamento de tungsteno, con un alcance de longitud de onda de 320 nm hasta 2500 nm.

- **Fuentes de descarga eléctrica**

Ocurre cuando se hace pasar una corriente de electrones a través de un gas y las colisiones entre los electrones y moléculas gaseosas provocan la excitación electrónica, vibracional y rotacional de las moléculas alta presión. El elemento usado comúnmente es el deuterio, cuyo alcance de longitud de onda es de 190 nm a 370 nm.

- **Monocromador**

Usado para aislar una franja estrecha de longitudes de onda del amplio espectro que proporciona la fuente de radiación. Las componentes principales son:

- Elementos de dispersión. Pueden ser:
 - Rejilla de difracción, prismas, filtros.
- Óptica para la formación de imagen, constituido por lentes para colimar el haz y espejos para direccionar el haz a las rejillas y rendijas de salida.
- Rendijas de entrada y salida.

Las rendijas de entrada delimita la porción de luz que será analizada y la rendija de salida define la región de longitudes de onda que será analizada y en conjunto determinan el ancho de banda espectral.

Una de las características más importantes del sistema monocromador son el sistema de barrido y el mecanismo dispersor ya que esto nos permitirá tener una mejor resolución en la escala de longitud de onda para las mediciones que se realicen de transmitancia o absorbancia espectral

- **Compartimento de muestra**

Es el lugar donde se coloca las muestras. De acuerdo a los modelos del espectrofotómetro existen tipos de compartimentos (Figura 3)

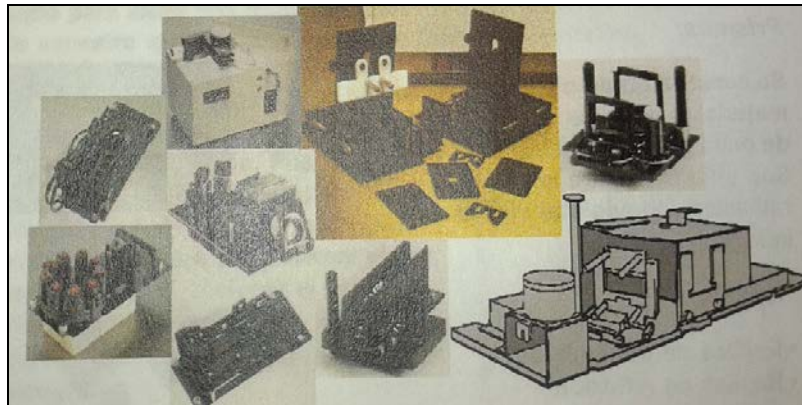


Figura 3. Tipos de compartimento

- **Celdas**

Son los recipientes donde se colocan materiales a medir (muestras). Son construidos de un material que permita el paso de la radiación de la región espectral de interés. Las ventanas son perfectamente perpendiculares y transparentes a la dirección del haz plano para evitar pérdidas por reflexión o refracción. Deben estar pulidas para evitar dispersión del haz de luz. En la figura 4, se muestran algunos tipos de celda.

Nota: Las portaceldas, son monturas que sujetan las celdas donde se encuentran las muestras a medir (líquidas, sólidas traslucidas como vidrios plásticos).

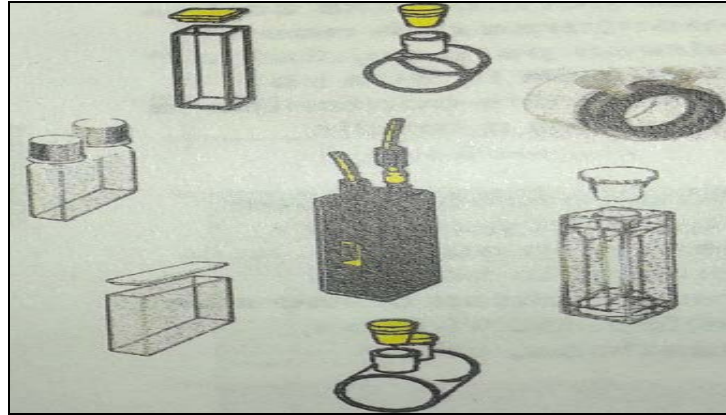


Figura 4. Tipo de celda

- **Compartimiento de detectores (detector asociado a un transductor)**

Está constituido por un detector, un amplificador y un dispositivo de lectura. Sirve para detectar y medir la radiación que es transmitida por el área de la muestra. Se caracteriza por su sensibilidad, linealidad, capacidad de amplificar la señal de salida y su estabilidad.

Tipos de detectores:

- Celdas fotovoltaicas, trabajan en el rango de 350 nm a 750 nm.
- Fototubos, trabajan en el rango de 180 nm a 1000 nm.
- Tubos fotomultiplicadores, trabajan en el rango de 180 nm a 850 nm.
- Fotodiodos de silicio, trabajan en el rango de 250 nm a 1100 nm.
- Semiconductores, trabajan en el rango de 800 nm a 3200 nm.

El detector tiene un comportamiento lineal (linealidad fotométrica), con lo cual la señal detectada es directamente proporcional al flujo de radiación incidente. La no linealidad fotométrica produce resultados incorrectos.

2.4.2. Clasificación de espectrofotómetros

- Diseño óptico
 - De un solo Haz
 - De doble haz
- Región de trabajo, diseñados para operar en los rangos espectrales:
 - Visible

- Ultravioleta y visible
- Ultravioleta, visible e infra rojo cercano.

2.4.3. Parámetros instrumentales en el espectrofotómetro

- **Alcance fotométrico**

Parámetros de absorbancia, transmitancia y reflectancia. Para la calibración se determina los parámetros de absorbancia y transmitancia.

- **Alcance de longitud de onda del equipo.**

- **Ancho de banda espectral (ABE).**

Se define como el intervalo de longitudes de onda de radiación saliente de la rendija de salida de un monocromador medido en la mitad de un pico del flujo radiante detectado, así el ABE determina el rasgo espectral mas estrecho que puede resolver un espectrofotómetro

Algunas veces el concepto de ABE se confunde con el término de intervalo de datos, en la figura 5 se ilustran ambos concepto.

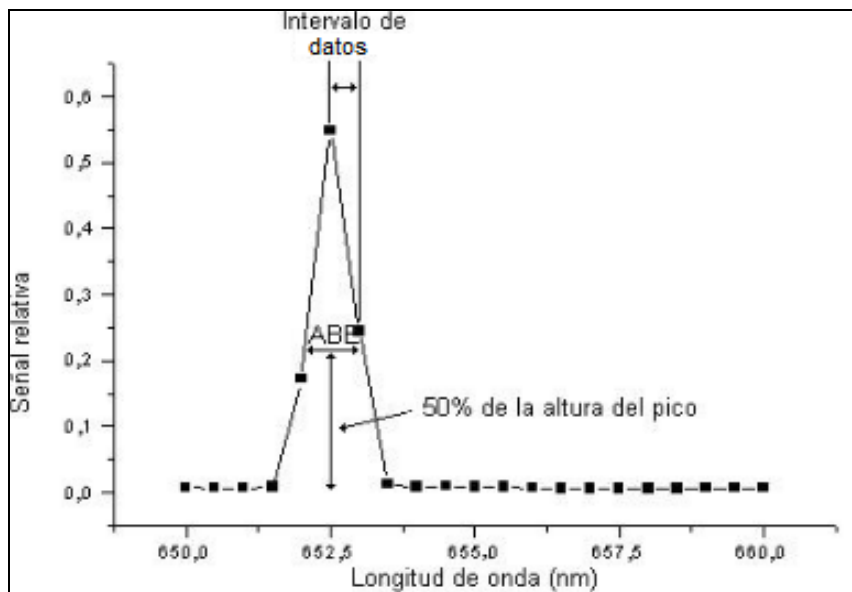


Figura 5. Ancho de banda espectral

Nota: El efecto del ancho de banda espectral (ABE) en los espectros de transmitancia de materiales de filtros de densidad neutra, se aprecia cuando se aumenta por ejemplo el ABE, se tendrá una menor definición de las bandas de *absorción estrechas*, llegando a ocasionar disminución y desaparición de las mismas, siendo esto mas relevante cuando se encuentran a otras de mayor intensidad como se aprecia en la figura 6 [9].

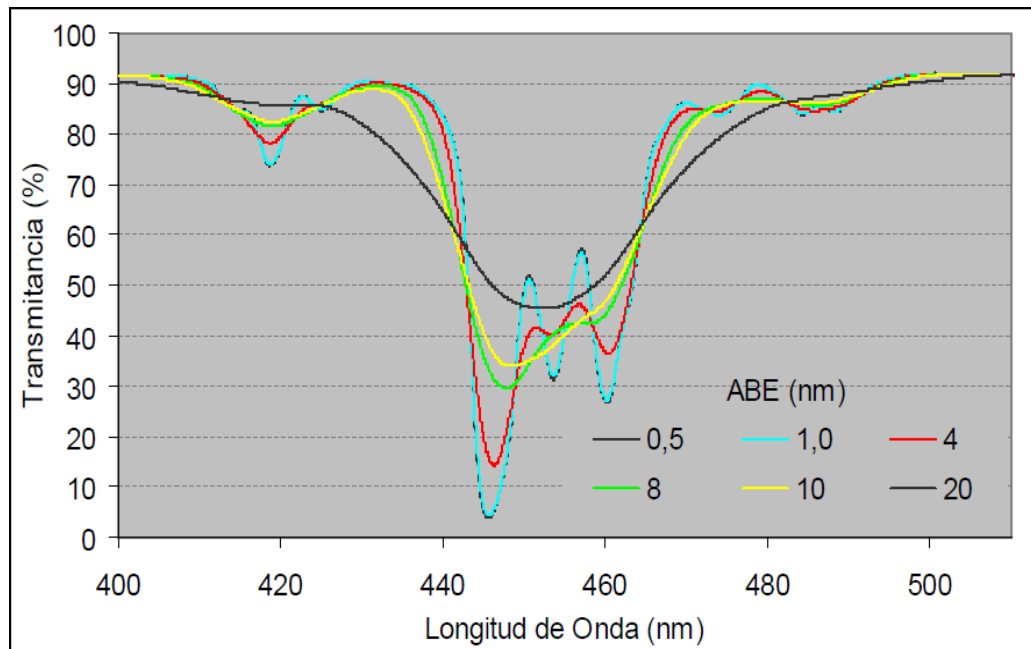


Figura 6. Variación de la transmitancia por efecto del ABE.

- **Intervalo de datos**

Parámetro que determina el entre cada tamaño de los pasos entre cada longitud de onda.

- **Velocidad de barrido**

Parámetro que indica que tan rápido es barrido el alcance de la longitud de onda seleccionado.

2.5 Filtro Óptico

Elemento óptico de transmisión, diseñado para modificar el flujo radiante o luminoso, la distribución espectral relativa o ambos, de la radiación que pasa a través de él.

Los filtros son materiales de referencia, elaborados en base a tierras raras en una matriz de vidrio [1].

2.6 Filtro de densidad neutra

Materiales de referencia semitransparente que atenúa la radiación en función de la longitud de onda. Estos materiales se fabrican en determinados valores de transmitancia y absorbancia.

2.7 Metrología

Ciencia de las mediciones y sus aplicaciones.

Nota: La metrología incluye todos los aspectos teóricos y prácticos de las mediciones, cualesquiera que sean su incertidumbre de medida y su campo de aplicación [5].

2.7.1 Calibración

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de 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.

Una calibración puede expresarse mediante un valor, una función, un diagrama, una curva o una tabla de calibración [1, 3, 5].

2.7.2 Modelo físico de la medición [8]

Conjunto de suposiciones sobre el mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- Relaciones entre las variables del fenómeno.
- Consideraciones del fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial.
- Consideraciones sobre propiedades como homogeneidad e isotropía.

2.7.3 Modelo Matemático [8]

Es la representación matemática del modelo físico. El modelo matemático estima aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Considerando a la medición como un proceso, se identifican magnitudes de entrada denotadas por el conjunto

X_i , donde el índice i toma valores entre 1 y un número de magnitudes de entrada N .

La relación entre las magnitudes de entrada y el mensurando Y como la magnitud de salida se representa como una función:

$$Y = f(X_i) = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) \quad (1)$$

Para el presente trabajo se trabajará con x_i al mejor estimado de la magnitud de entrada X_i . El mejor estimado y del valor del mensurando es el resultado de calcular el valor de función f evaluada en el mejor estimado de cada magnitud de entrada x_i

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (2)$$

Se puede tomar como el mejor estimado de Y como el promedio de varios valores del mensurando obtenidos a partir de diversos conjunto de valores X_i de las magnitudes de entrada.

2.7.3 Mensurando

Magnitud que se desea medir.

Nota:

La especificación de un mensurando requiere el conocimiento de la naturaleza de la magnitud y la descripción del estado del fenómeno, cuerpo o sustancia cuya magnitud es una propiedad, incluyendo las componentes pertinentes y las entidades químicas involucradas [5]

2.7.4 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.

La incertidumbre de medida incluye componentes procedentes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a valores asignados a patrones, así como la incertidumbre debida a la definición. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos estimados y en su lugar se tratan como componentes de incertidumbre [3, 5].

Se puede cuantificar las fuentes de la incertidumbre de medida [8], por lo siguiente:

- Método de Evaluación tipo A,

Se obtiene a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad.

- Método de evaluación tipo B.

Se usa información externa u obtenida por experiencia. Las fuentes de información pueden ser:

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición (especificaciones).
- Normas o literatura.

Para la cuantificación de la incertidumbre se incluye la determinación de la distribución a la cual se refiere ese valor. Principales distribuciones:

- Distribución normal

Los resultados de una medición repetida afectada por magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen una distribución normal. La incertidumbre indicada en los certificados de calibración, se refiere generalmente a una distribución normal.

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad (3)$$

Donde: U, incertidumbre del certificado de calibración y k es el factor de cobertura. El factor de cobertura, es un factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada, con el propósito de obtener la incertidumbre expandida.

- Distribución rectangular

Cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, es decir la función de densidad de probabilidad es constante en ese intervalo. Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento o la información técnica sobre la tolerancia de un instrumento.

$$u(x_i) = \frac{a+ - a-}{\sqrt{12}} \quad (4)$$

Donde: $a+$ y $a-$, representan los límites superior e inferior del intervalo, en el cual para cada valor x del intervalo tiene la misma densidad de probabilidad.

- Distribución triangular,

Si se conoce los límites superior e inferior y hay evidencia que la probabilidad es más alta para valores del centro del intervalo y se reduce hacia los límites, entonces lo adecuado es estimar una incertidumbre triangular.

$$u(x_i) = \frac{a+ - a-}{\sqrt{24}} \quad (5)$$

Donde: $a+$ y $a-$, representan los límites superior e inferior del intervalo.

2.7.3 Trazabilidad metrológica

Propiedad de un resultado de medida por la 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 [5].

2.7.4 Error de medida

Diferencia entre un valor medido de una magnitud y un valor de referencia [5].

2.7.5 Error Máximo permitido (EMP)

Valor extremo del error de medida, con respecto a un valor de referencia conocido, permitido por especificaciones o reglamentaciones, para una medición, instrumento o sistema de medida dado [5].

2.7.7 Nivel de confianza

Intervalo que contiene el conjunto de valores verdaderos de un mensurando con una probabilidad determinada, basada en la información disponible [7].

2.7.8 Clase de Exactitud

Clase de instrumentos o sistemas de medida que satisfacen requisitos metrológicos determinados destinados a mantener los errores de medida o las incertidumbres instrumentales dentro de límites especificados, bajo condiciones de funcionamiento dadas.

2.7.9 Material de Referencia (MR)

Material o sustancia para el cual el valor de una ó varias de sus propiedades es lo suficientemente homogénea y bien establecido como para ser usado en la calibración de un instrumento, en la evaluación de un método de medición o para la asignación de valores a los materiales [5].

2.7.10 Material de Referencia Certificado (MRC)

Material de referencia, acompañado de un certificado, para el cual el valor de una ó varias de sus propiedades se ha certificado por medio de un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en que se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel de confianza declarado [5].

2.8 Acreditación

Atestación de tercera parte relativa a un organismo de evaluación de la conformidad que manifiesta la demostración formal de su competencia para llevar a cabo tareas específicas de evaluación de la conformidad.

2.8.1 Documento normativo

Documento que proporciona reglas, directrices o características, para actividades o sus resultados. El término “documento normativo” es un término genérico que abarca documentos tales como normas, especificaciones técnicas, códigos de prácticas y reglamentos.

Un “documento” debe ser entendido como cualquier medio con información registrada en o sobre él. Los términos para los diferentes tipos de documentos normativos se definen considerando el documento y su contenido como uno solo.

2.8.2 Norma técnica peruana ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración

Establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos y calibraciones. Es aplicable a todas las organizaciones que ejecutan ensayos o calibraciones.

2.8.3 Organismo de Evaluación de la conformidad (OEC)

Organismo que desarrolla actividades de evaluación de la conformidad y que puede ser objeto de la acreditación. Son organismos de evaluación de la conformidad laboratorios de calibración, laboratorios de ensayo, organismo de certificación de sistemas de gestión de la calidad, organismo de certificación de productos, entre otros.

2.8.3 Procedimiento

Documento que describe detalladamente las prácticas establecidas por un organismo de evaluación de la conformidad para la prestación de sus servicios, incluyendo la ejecución de actividades de soporte o apoyo, y precisando los responsables de cada actividad y los documentos o formatos empleados en cada caso.

2.8.4 Reglamento

Documento normativo que contiene los criterios de acreditación generales ó específicos para las actividades de evaluación de la conformidad, que deben ser cumplidos por el organismo solicitante o acreditado; así como las disposiciones y mecanismos que deben cumplirse para la conformación y funcionamiento de los Comités creados por la Dirección de Acreditación del Instituto Nacional de Calidad.

2.8.5 Directriz

Documento normativo que contiene criterios de acreditación específicos a fin de complementar los criterios de acreditación generales o específicos, que deben ser cumplidos por el organismo solicitante ó acreditado.

2.8.6 Ensayos de Aptitud en laboratorios

Evaluación del desempeño de los participantes con respecto a criterios previamente establecidos mediante comparaciones interlaboratorios.

2.8.7 Comparaciones Interlaboratorio

Organización, realización y evaluación de mediciones o ensayos sobre el mismo ítem o ítems similares por dos o más laboratorios de acuerdo con condiciones predeterminadas.

2.9 CENAM

Centro Nacional de Metrología de México, es el instituto de metrología mexicano que cuenta con reconocimiento mutuo (MRA) con el comité internacional de pesas y medidas (CIPM).

2.10 EMA

Entidad Mexicana de acreditación. Es una entidad equivalente a su par peruano y cuenta con el reconocimiento mutuo (MRA) de la cooperación internacional de acreditación de laboratorios (ILAC).

2.11 Determinación del error y la incertidumbre en la calibración de espectrofotómetros [1, 3, 4]

2.11.1 Para el cálculo del **error de la medición**, se sigue el siguiente modelo matemático:

$$E = \bar{I}_i - \bar{I}_p \quad (6)$$

Donde:

E = Error de indicación del espectrofotómetro.

\bar{I}_i = Promedio de las indicaciones registradas por el espectrofotómetro a calibrar.

\bar{I}_p = Promedio de las indicaciones registradas I_p por el patrón (MRC).

n = número de mediciones.

2.11.2. Para el **cálculo de la incertidumbre** de la medición de estos equipos, las contribuciones del equipo y patrón se presentan a continuación:

2.11.2.1 Incertidumbre debido a la resolución del espectrofotómetro u_{res} a calibrar [7]. Según lo señalado en 2.7.4, La distribución de la incertidumbre por la resolución, es rectangular:

$$u_{res} = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad (7)$$

Donde:

d = resolución del equipo.

2.11.2.2 Incertidumbre debido a la desviación estándar u_{rep} de las “n” mediciones realizadas con el patrón [7]. La distribución de la incertidumbre es normal.

$$u_{rep} = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Ip_i - \bar{Ip})^2} \quad (8)$$

Donde:

$$\bar{Ip} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Ip_i \quad \text{Promedio de las indicaciones registradas } Ip \text{ por el patrón.}$$

2.11.2.3. Incertidumbre debido al patrón utilizado u_{pat} , se obtiene del certificado de calibración de los patrones de referencia, que se hayan utilizado en la calibración del equipo [7]. La distribución de la incertidumbre es normal.

$$u_{pat} = \frac{U_{cert}}{2} \quad (9)$$

Donde:

U_{cert} = incertidumbre del patrón de referencia (MRC). Se obtiene del certificado de calibración.

Siendo los coeficientes de sensibilidad iguales a 1, entonces la incertidumbre de la calibración es:

$$U = 2 \times \sqrt{u_{res}^2 + u_{rep}^2 + u_{pat}^2}$$

(10)

Con un factor de cobertura $k = 2$ y nivel de confianza aproximada del 95 %.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1 PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN

Procedimiento desarrollado tomando como referencia las recomendaciones plasmadas en la guía técnicas del CENAM y el EMA indicadas en las referencias [1], [2], [3] y [4].

3.1.1 Consideraciones generales

- Lugar de calibración:

La calibración del espectrofotómetro en el rango espectral Ultravioleta y Visible se realizará en las instalaciones del usuario o en el laboratorio de calibración.

- Instrumentos utilizados para calibración:

Los patrones utilizados para el presente procedimiento de calibración son filtros, materiales de referencia certificados (MRC), para realizar las mediciones en la escala de longitud de onda y la escala fotométrica en los equipos espectrofotómetros.

a) **Medición en la escala de longitud de onda:**

- Filtros de óxido de holmio: 230 nm a 700 nm
- Filtros de óxido de didimio: 400 nm a 900 nm

b) **Medición de Escala fotométrica:**

- Filtros de Densidad Neutra (1% τ , 10% τ , 50% τ)
- Medición en transmitancia espectral: 0% a 100 %.
- Medición en Absorbancia espectral: 0 α a 2 α

Celda de color negro (blanco) en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión (obturador totalmente cerrado).

c) **Medición de Condiciones ambientales:**

- Termohigrómetro con resolución 0,1 °C.

3.1.2. Proceso de calibración

3.1.2.1 Consideraciones previas a la calibración:

- Las condiciones ambientales durante la calibración deben encontrarse en $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ en temperatura y una humedad relativa menor a 65 %HR.
- Todos los instrumentos y materiales utilizados son acondicionados a la temperatura de trabajo del equipo por los menos 30 min antes de la calibración.
- Encender el espectrofotómetro por lo menos de 15 a 30 min antes de la calibración, para homogenizar el calentamiento de las partes electrónicas y estabilidad de la fuente de excitación (lámparas).
- En caso que la porta muestra se encuentre sucia realizar la limpieza con una pequeña brocha.
- Para espectrofotómetros de haz simple, deberá:
 - Ajustar el medidor cuando no llegue la radiación al detector.
 - Ajustar el medidor cuando llega radiación sin el material de referencia certificado.
 - Tomar la lectura con el filtro el material de referencia certificado.
- Para espectrofotómetros de haz doble, cuyo haz pasa a través del material de referencia certificado al mismo tiempo que otro haz pasa a través de un blanco que brindará una señal de referencia, se deberá:
 - Ajustar el medidor cuando llega la radiación al detector sin material de referencia certificado ni blanco en ambas portaceldas.
 - Introducir el blanco y el material de referencia certificado en las portaceldas respectivas y realizar la medición.

3.1.2.2 Calibración de la escala de longitud de onda

Para la calibración de la escala de longitud de onda, se emplea materiales de referencias certificadas que presentan bandas de absorción estrechas en diferentes intervalos, como son los filtros de oxido de holmio y didimio.

Las mediciones de longitud de onda son realizadas en función de los parámetros de mayor influencia que afectan el resultado de las mediciones; el ancho de banda espectral y la velocidad de barrido.

3.1.2.2.1 Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Holmio

El filtro de óxido de holmio es un material de referencia certificada empleada para la calibración de exactitud de la escala de longitud de onda del espectrofotómetro, presenta bandas de absorción definidas en la región espectral de 240 nm a 640 nm, los anchos de banda espectral son seleccionadas para localizar las longitudes de onda a diferentes velocidades de barrido.

Detalles de los pasos a considerar para realizar la calibración del espectrofotómetro en medición de longitud de onda empleando el filtro de óxido de holmio.

- a) Establecer una línea base con el comportamiento de muestra vacío para obtener una lectura al 100% de transmitancia.

Nota: Existen instrumentos que realizan barridos espectrales a intervalos de longitud de onda definida, en caso de ser así considerar la longitud de onda definida y evaluarlos al 100% de transmisión.

- b) Colocar la celda de color negro en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión (obturador totalmente cerrado).
- c) Seleccionar la ó las longitudes de onda requeridas.
- d) Colocar el filtro de óxido de holmio en el compartimento de la muestra y tomar las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento.
- e) Realizar por lo menos 5 mediciones.

3.1.2.2.2 Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Didimio

El filtro de óxido de didimio es un material de referencia certificada empleada para la calibración de la escala de longitud de onda del espectrofotómetro, presenta bandas de absorción definidas en la región visible del espectro de 400 nm a 700 nm los anchos de banda espectral son seleccionadas para localizar las longitudes de onda a diferentes velocidades de barrido.

Detalles de los pasos a considerar para realizar la calibración del espectrofotómetro en medición de longitud de onda empleando el filtro de óxido de didimio.

- a) Establecer una línea base con el comportamiento de muestra vacío para obtener una lectura al 100% de transmitancia

Nota: Existen instrumentos que realizan barridos espectrales a intervalos de longitud de ondas definidas, en caso de ser así considerar la longitud de onda definida y evaluarlos al 100% de transmisión.

- b) Colocar la celda de color negro en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión (obturador totalmente cerrado).
- c) Seleccionar la ó las longitudes de onda requeridas.
- d) Colocar el filtro de óxido de didimio en el compartimento de la muestra y tomar las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento.
- e) Realizar por lo menos 5 mediciones.

Nota: Considerar el mismo ancho de banda espectral del equipo para la selección de los filtros patrones para la calibración del espectrofotómetro.

3.1.2.3 Calibración de la escala fotométrica:

Para la escala fotométrica, se calibra en transmitancia y absorbancia. La variación que presenta dichas escalas respecto a valores estandarizados de los materiales de referencia permite conocer los errores que se obtiene al realizar las mediciones

3.1.2.3.1 Calibración con el Uso de Filtros de Densidad Neutra:

Los materiales de referencias empleados son los filtros de Densidad Neutra, para la calibración del espectrofotómetro en mediciones de absorbancia y transmitancia, en la región espectral ultravioleta visible.

La calibración se realiza con filtros de Densidad Neutra certificados con valores nominales en transmitancia de $1\% \tau$ y 50τ , $10\% \tau$

Detalles de los pasos a considerar para realizar la calibración del espectrofotómetro en medición de la escala de absorbancia y transmitancia.

- a) Establecer una línea base con el comportamiento de muestra vacío para obtener una lectura al 100% de transmitancia.

Nota: Existen instrumentos que realizan barridos espectrales a intervalos de longitud de ondas definidas, en caso de contar con un instrumento donde indica el valor de transmisión en la pantalla seleccionar la longitud de onda en la que se evaluara al 100% de transmisión.

- b) Colocar la celda de color negro en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión (obturador totalmente cerrado).
- c) Seleccionar la ó las longitud de onda en la que se medirá la escala fotométrica.
- d) Seleccionar la escala de Absorbancia ó Transmitancia en la que se realizara las mediciones.
- e) Colocar el material de referencia (filtro de densidad neutra) en el compartimento de muestras y tomar las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento.
- f) Realizar por lo menos 5 mediciones.
- g) Realizar los pasos (a) a (o) para los demás filtros de densidad Neutra.

3.2. REQUISITOS NECESARIOS PARA ACREDITAR UN PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN

Los requisitos necesarios para que un laboratorio de calibración sea acreditable con la Dirección de Acreditación del Instituto Nacional de la Calidad y pueda estar facultado a emitir certificados con valor oficial, están los contenidos en los siguientes documentos normativos:

- Los requisitos de la norma técnica peruana ISO/IEC 17025, con la excepción del requisito 5.7 *Muestreo* (aplicable a laboratorios de ensayo).
- Reglamento para la acreditación de organismo de evaluación de la conformidad (SNA-acr-01R).
- Procedimiento General de Acreditación (SNA-acr-01P).

- Reglamento para el Uso de Símbolo de Acreditación y la declaración de la condición de acreditado (DA-acr-05R)
- Directriz de Trazabilidad de las mediciones (SNA-acr-12D)
- Directriz para la estimación y expresión de la incertidumbre de la medición (DA-acr-09D)
- Directriz para la acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración (DA-acr-06D)
- Directriz de criterios para la participación en Ensayos de Aptitud/Comparaciones Interlaboratorios (DA-acr-13D).

En la tabla 1, se presenta una descripción general de los requisitos contenidos en los documentos normativos [12].

Tabla 1. Descripción general de documentos normativos del INACAL-DA

Ítem	Documento normativo	Descripción general
1	Norma técnica peruana ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración	<p>Establece los requisitos generales para la competencia en la ejecución de ensayos y calibración:</p> <p>Requisitos relativos a la gestión, el laboratorio debe:</p> <p>4.1 Organización</p> <p>a. Tener constitución legal y licencia de funcionamiento,</p> <p>b. Personal independiente, especificando las responsabilidades, autoridad, supervisión, personal responsable de la calidad y dirección técnica.</p> <p>d. Política y procedimiento para la confidencialidad de los datos de los clientes.</p> <p>4.2 Sistema de gestión</p> <p>a. Establecer, implementar y mantener un sistema de gestión apropiado al alcance de sus actividades.</p> <p>b. Documentar políticas, procedimientos, instrucciones, en la extensión que sea necesaria para asegurar la calidad de los resultados.</p> <p>4.3 Control de documentos</p> <p>a. Tener un procedimiento (o lista maestra) para el control de los documentos, identificando el estado de la versión vigente y la distribución de los documentos del sistema de gestión.</p> <p>4.4 Revisión de los pedidos ofertas y contratos.</p> <p>a. Tener un procedimiento para la revisión de los pedidos, ofertas y contratos.</p> <p>4.5 Subcontratación de calibraciones</p> <p>a. El subcontratista debe ser competente la norma ISO/IEC 17025.</p>

Ítem	Documento normativo	Descripción general
1	Norma técnica peruana ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración	<p>4.6 Compras de servicios y suministros</p> <p>a. Tener un procedimiento para la compra. Debe confirmar que los suministros deben cumplir los requisitos de los métodos de calibración.</p> <p>4.7 Servicios al cliente</p> <p>a. Obtener información de sus clientes, de los servicios ofrecidos.</p> <p>4.8 Quejas</p> <p>a. Tener un procedimiento y política.</p> <p>4.9 Control de calibración no conforme</p> <p>a. Tener un procedimiento y política.</p> <p>4.10 Mejora</p> <p>a. Mejorar la eficacia del sistema de gestión, mediante objetivos de calidad, auditorías, etc.</p> <p>4.11 Acciones correctivas</p> <p>a. Tener un procedimiento y política.</p> <p>4.12 Acciones preventivas</p> <p>a. Sobre cualquier mejora que se identifique en el sistema.</p> <p>4.13 Control de registros</p> <p>a. Tener un procedimiento para identificación, recopilación, codificación, acceso, archivo y almacenamiento, el mantenimiento y la disipación de los registros de calidad.</p> <p>4.14 Auditorías internas</p> <p>a. El laboratorio debe contar con un programa de auditorías.</p> <p>4.15 Revisión por la dirección</p> <p>a. El laboratorio debe realizar una revisión periódica del sistema de gestión de la calidad, incluyendo entre otros: resultados de auditorías, resultados de comparaciones interlaboratorio, quejas.</p> <p>Requisitos técnicos, el laboratorio debe:</p> <p>5.2 Personal</p> <p>a. Asegurar la competencia del personal en la ejecución de las calibraciones, como operar los equipos específicos en concordancia con el método de calibración.</p> <p>b. Mantener perfiles de los puestos del personal directivo técnico y de apoyo.</p> <p>5.3 Instalaciones y condiciones ambientales</p> <p>a. Asegurar que las condiciones ambientales no invaliden los resultados de las calibraciones.</p> <p>5.4 Métodos de ensayo y calibración</p> <p>a. Seleccionar el método más adecuado para la calibración.</p> <p>b. Validar de métodos, como comparar resultados emitidos con otro método ó comparaciones interlaboratorio.</p>

Ítem	Documento normativo	Descripción general
1	Norma técnica peruana ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración	<p>5.5 Equipos a. Deben ser verificados o calibrados según el uso previsto y de acuerdo al método de calibración a utilizar.</p> <p>5.6 Trazabilidad de las mediciones a. Todos los equipos tengan un efecto significativo al resultado de la calibración deben ser calibrados, antes de ser puestos en servicio.</p> <p>5.7 Muestreo (aplicable solo la laboratorios de ensayo)</p> <p>5.8 Manipulación de los ítems de calibración a. El laboratorio debe tener un procedimiento para la manipulación, protección, almacenamiento, la conservación y la disposición final de los ítems a calibrar.</p> <p>5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados a. El laboratorio debe tener un procedimiento de control de calidad para asegurar la validez de las calibraciones, como: participaciones interlaboratorios, repetición de las calibraciones.</p> <p>5.10 Informes de resultados a. Los resultados deben ser informados en un certificado de calibración que debe contener: 1) toda información requerida por el cliente y necesaria para la interpretación del resultado así como toda la información requerida por el método de calibración.</p>
2	Reglamento para la acreditación de organismo de evaluación de la conformidad (SNA-acr-01R)	<p>Establece los criterios que soportan el proceso de acreditación que lleva adelante el INACAL-DA, en su calidad de Organismo Peruano de Acreditación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - La acreditación se otorga a procedimientos de calibración normalizados o validados (procedimientos propios). Se puede utilizar guías técnicas de institutos de metrología, tendrán que ser validadas por el laboratorio como procedimiento de calibración. - Obligaciones de los organismos acreditados y en vías de acreditación, como actualizar los procedimientos de calibración comprendidos en el alcance acreditado, entre otras. - Derechos de los organismos acreditados y en vías de acreditación, como recibir información por parte del INACAL-DA sobre los acuerdos internacionales en los que participa, cuando corresponda, entre otros.

Ítem	Documento normativo	Descripción general
3	Procedimiento General de Acreditación (SNA-acr-01P)	<p>Establece los pasos que aplicará el INACAL-DA para realizar la evaluación a los laboratorios de calibración, el otorgamiento, renovación, mantenimiento, ampliación, reducción, actualización, renuncia, suspensión y cancelación de la acreditación, como:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Los documentos para presentar junto con la solicitud del tipo de proceso que desee el laboratorio: acreditación inicial, así como renovación, ampliación, actualización de la acreditación. - Los tipos de evaluaciones según el proceso, con los plazos y tarifas estipuladas.
4	Reglamento para el Uso de Símbolo de Acreditación y la declaración de la condición de acreditado (DA-acr-05R)	<p>Establece los criterios establecidos por el INACAL-DA para el uso del símbolo de acreditación, restricciones, así como el brinda un manual para hacer el uso correcto en los certificados dentro del marco de la acreditación.</p>
5	Directriz de Trazabilidad de las mediciones (SNA-acr-12D)	<p>Establece los criterios que sustentan la política de trazabilidad de las mediciones, como:</p> <p>Sustentar y justificar la necesidad de calibración de los equipos patrones críticos, que contribuyan significativamente en la incertidumbre del resultado de la calibración. Los equipos patrones deben ser calibrados por laboratorios acreditados o por institutos nacionales de metrología.</p>
6	Directriz de criterios para la participación en Ensayos de Aptitud/Comparaciones Interlaboratorios (DA-acr-13D)	<p>Establece los criterios para la participación de laboratorios en ensayos de aptitud como una herramienta del INACAL-DA para evaluar la competencia técnica, para los procesos de acreditación inicial, ampliación acreditación.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Participación satisfactoria en la disciplina o subdisciplina establecida en esta directriz. - Criterios para seleccionar al proveedor de los ensayos de aptitud, como cumplimiento de la norma técnica ISO/IEC 17043, entre otros.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se muestra la información obtenida en el proceso de calibración de un equipo espectrofotómetro, de siguientes características:

4.1. Datos técnicos del equipo:

- Equipo: Espectrofotómetro.
- Marca: Unico
- Modelo: 2100 UV
- Serie: BH12011203002

4.1.1 Parámetros instrumentales

Tabla 2. Obtenidos del manual del fabricante y por observación en el equipo

Parámetros instrumentales del equipo	Valor
Alcance de escala de longitud de onda (λ)	200 nm a 1000 nm
Resolución en longitud de onda (λ)	1 nm (*)
Ancho de banda espectral	5 nm
Exactitud longitud de onda (λ)	± 2 nm
Velocidad de Barrido	No aplica
Intervalo de Longitud de onda	1 nm
Alcance de Absorbancia (α)	-0,1 α a 2,5 α
Resolución en Absorbancias	0,001 α (*)
Alcance de Transmitancia (% τ)	0 % τ a 125 % τ
Resolución en Transmitancia	0,1 % τ (*)
Exactitud Fotométrica	$\pm 0,004 \alpha$

(*) Son aportantes a la incertidumbre de la calibración, para las escala de longitud de onda y fotométrica, según lo establecido en la ecuación 7.

4.2 Mediciones obtenidas:

Para las siguientes condiciones ambientales:

Tabla 3. Condiciones ambientales

	Temperatura ambiental (°C)	Humedad Relativa (%HR)
Inicial	24,9	31
Final	25,7	32

4.2.1 En la escala de longitud de onda (λ).

A. Filtro de Holmio

Tabla 4. Lecturas del equipo

Valor del Patrón (MRC) (nm)	Lecturas del Equipo (nm)				
	1	2	3	4	5
334,5	335	335	334	334	334

B. Filtro de Didimio

Tabla 5. Lecturas del equipo

Valor del Patrón (MRC) (nm)	Lecturas del Equipo (nm)				
	1	2	3	4	5
479,88	480	480	480	480	480
807,04	807	807	807	808	807

4.2.2 En la escala fotométrica

A. Transmitancia ($\% \tau$)

Tabla 6. Lecturas para una transmitancia de 1 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) ($\% \tau$)	Lecturas del Equipo 1 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	0,69	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7
546,1	0,93	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
635	1,10	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1

Tabla 7. Lecturas para una transmitancia de 10 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) ($\% \tau$)	Lecturas del Equipo 10 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	9,34	9,3	9,3	9,2	9,3	9,3
546,1	10,20	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
635	10,42	10,5	10,5	10,4	10,4	10,5

Tabla 8. Lecturas para una transmitancia de 50 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) ($\% \tau$)	Lecturas del Equipo 50 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	47,88	47,9	47,9	47,9	47,9	47,9
546,1	49,48	49,5	49,5	49,5	49,5	49,5
635	42,13	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1

B. Absorbancia (α)

Tabla 9. Lecturas para transmitancia de 1 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) (α)	Lecturas del Equipo (α) 1 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	2,1600	2,157	2,157	2,157	2,157	2,157
546,1	2,0311	2,038	2,038	2,038	2,038	2,038
635	1,9592	1,961	1,961	1,961	1,961	1,961

Tabla 10. Lecturas para transmitancia de 10 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) (α)	Lecturas del Equipo (α) 10 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	1,0299	1,030	1,030	1,030	1,030	1,030
546,1	0,9915	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
635	0,9821	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980

Tabla 11. Lecturas para transmitancia de 50 % τ

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Valor del Patrón (MRC) (α)	Lecturas del Equipo (α) 50 % τ				
		1°	2°	3°	4°	5°
440	0,3199	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319
546,1	0,3056	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305
635	0,3754	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375

4.3 Valores certificados del material de referencia (MRC) y su incertidumbre expandida.

A. Para el filtro de holmio y didimio

Tabla 12 Valores certificados

Filtros Patrón	Valor del Patrón (MRC) (nm)	Incertidumbre expandida (nm)
Holmio	334,50	0,10
Didimio	807,04	0,11
	479,88	0,11

B. Para el filtro de densidad neutra en transmitancia y absorbancia

Tabla 13 Para transmitancia

Filtros Patrón	Valor del Patrón (MRC)	Incertidumbre expandida
nm	(% τ)	(% τ)
Densidad Neutra (1% τ)	440	0,69
	546,1	0,93
	635	1,10
Densidad Neutra (10% τ)	440	9,34
	546,1	10,20
	635	10,42
Densidad Neutra (50% τ)	440	47,88
	546,1	49,48
	635	42,13

Tabla 14 Para absorbancia

Filtros Patrón		Valor medido del Patrón (MRC)	Incertidumbre expandida
nm		(α)	(α)
Densidad Neutra (1% \ddagger)	440	2,1600	0,009
	546,1	2,0311	0,009
	635	1,9592	0,009
Densidad Neutra (10% \ddagger)	440	1,0299	0,0027
	546,1	0,9915	0,0027
	635	0,9891	0,0027
Densidad Neutra (50% \ddagger)	440	0,3199	0,0027
	546,1	0,3056	0,0027
	635	0,3754	0,0027

Nota: Los valores de incertidumbres expandidas de los MRC, son componentes para el cálculo de la incertidumbre de la medición.

En el anexo A se encuentran los certificados de los materiales de referencia certificados (MRC) utilizados como patrones.

CAPÍTULO 5. DISCUSION

PROCESAMIENTO DE DATOS (RESULTADOS)

5.1 TRATAMIENTO DE DATOS

Aplicando las ecuaciones 6 al 10, se obtuvieron los resultados mostrados en las siguientes tablas:

A. Calibración en la escala de Longitud de onda (λ)

Los resultados obtenidos en la calibración se encuentran cercanos a los valores certificados de los patrones de referencia, según lo mostrado en la tabla 15, siendo menores a la exactitud proporcionado por el fabricante de $\pm 2\text{nm}$, en el alcance de escala de longitud de onda (λ), es decir los resultados están acordes a la exactitud del equipo.

Tabla 15. Errores e incertidumbre de la medición

Filtro Patrón	Valor del Patrón (MRC) (nm)	Lectura del Equipo (nm)	Error (nm)	Incertidumbre expandida (nm)
Oxido de Holmio	334,5	334	-0,1	0,8
Oxido de Didimio	479,9	480	0,1	0,6
	807,0	807,2	0,2	0,7

B. Calibración en la escala de Transmitancia (τ)

En los resultados para esta escala, los valores obtenidos para $1\% \tau$, $50\% \tau$ se encuentran muy cercanos a los valores certificados del patrón de referencia (MRC).

Se observa de la tabla 16 que para esta escala, el equipo presenta un comportamiento lineal de acuerdo a lo esperado en estos equipos y según lo señalado en el capítulo 2, punto 2.4.

Tabla 16. Errores e incertidumbre de la medición

Filtros Patrón	Valor del Patrón	Lectura del equipo	Error	Incertidumbre expandida	
nm	(% τ)	(% τ)	(% τ)	(% τ)	
Densidad Neutra (1% τ)	440	0,69	0,66	0,0	0,1
	546,1	0,93	0,88	0,0	0,1
	635	1,10	1,08	0,0	0,1
Densidad Neutra (10% τ)	440	9,34	9,28	0,0	0,1
	546,1	10,20	10,20	0,0	0,1
	635	10,42	10,46	0,0	0,1
Densidad Neutra (50% τ)	440	47,88	47,90	0,0	0,3
	546,1	49,48	49,50	0,0	0,3
	635	42,13	42,10	0,0	0,3

C. Calibración en la escala de Absorbancia (α)

Los valores obtenidos en esta escala para 1 % τ , en las tres longitudes de onda, se encuentran alejados del valor de referencia del patrón (MRC). De igual manera para 10 % τ (en la longitud de onda de 635 nm). De esta manera se observa que los resultados mostrados en la tabla 17, los errores más la incertidumbre son superiores a la exactitud proporcionada por el fabricante de $\pm 0,004 \alpha$, para 1% τ y 10% τ (en $\lambda=635$ nm). Esto se debe que la incertidumbre del patrón (MRC) presenta grandes incertidumbres, el cual

representa el 99,5% del valor de la incertidumbre expandida. Es conveniente que los patrones tenga mejores incertidumbres, lo que implicará analizar al laboratorio el origen de este alto valor, pudiendo ser que el MRC o el sistema de medición con que fue determinado no son los adecuados..

Tabla 17. Errores e incertidumbre de la medición

Filtros Patrón	Valor del Patrón	Lectura del equipo	Error	Incertidumbre expandida	
nm	(α)	(α)	(α)	(α)	
Densidad Neutra (1% τ)	440	2,160	2,157	-0,003	0,009
	546,1	2,031	2,038	0,007	0,009
	635	1,959	1,961	0,002	0,009
Densidad Neutra (10% τ)	440	1,030	1,030	0,000	0,003
	546,1	0,992	0,991	-0,001	0,003
	635	0,982	0,980	-0,002	0,003
Densidad Neutra (50% τ)	440	0,320	0,319	-0,001	0,003
	546,1	0,306	0,305	-0,001	0,003
	635	0,375	0,375	0,000	0,003

Nota: La incertidumbre de medición calculada (U), ha sido determinada a partir de la Incertidumbre estándar de medición combinada, multiplicada por el factor de cobertura K=2. Este valor ha sido calculado para un nivel de confianza aproximadamente del 95%.

5.2 PRESUPUESTO DE LA INCERTIDUMBRE

Una forma de explicar cómo se determina la estimación de la incertidumbre expandida, producto de las mediciones del proceso de calibración, es mediante el presupuesto de incertidumbre que a continuación se presenta para la escala de longitud de onda y escala fotométrica. Para la escala fotométrica se presentará para un valor (en longitud de onda) tanto en transmitancia y absorbancia.

5.2.1. Para la Escala de longitud de onda

A. Filtro de Holmio

Tabla 18. Presupuesto de incertidumbre

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	334,4 nm	certificado de calibración	0,10 nm	B normal, $k=2$	0,05 nm	1	0,05 nm	1,7
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,245 nm	A normal, $N=5$	0,245 nm	1	0,245 nm	40,9
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	1 nm	B, rectangular	0,29 nm	1	0,29 nm	57,4
Incertidumbre combinada u_c							0,04 nm	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							0,8 nm	

B. Filtro de Didimio

Tabla 19 Presupuesto de incertidumbre, para $\lambda = 480$ nm.

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	480 nm	certificado de calibración	0,11 nm	B normal, $k=2$	0,055 nm	1	0,055 nm	3,5
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,00 nm	A normal, $N=5$	0,00 nm	1	0,00 nm	0,0
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	1 nm	B, rectangular	0,29 nm	1	0,29 nm	96,5
Incertidumbre combinada u_c							0,29 nm	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							0,6 nm	

B. Para la escala fotométrica

B.1 Transmitancia:

Tabla 20 Transmitancia 1% τ , $\lambda = 440 \text{ nm}$

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	0,70% τ	certificado de calibración	0,019% τ	B normal, $k=2$	0,0095% τ	1	0,0095% τ	0,1%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,024% τ	A normal, $N=5$	0,024% τ	1	0,024% τ	40,6%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	0,1% τ	B, rectangular	0,029% τ	1	0,029% τ	59,3%
Incertidumbre combinada u_c							0,04% τ	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							0,1% τ	

Tabla 21 Trasmittancia 10% τ , $\lambda = 546,1$ nm

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	10,2% τ	certificado de calibración	0,06% τ	B normal, $k=2$	0,03% τ	1	0,03% τ	51,7%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,00% τ	A normal, $N=5$	0,00% τ	1	0,00% τ	0,0%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	0,1% τ	B, rectangular	0,029% τ	1	0,029% τ	48,3%
Incertidumbre combinada u_c							0,04% τ	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							0,1% τ	

Tabla 22 Transmancia 50% τ , $\lambda = 635 \text{ nm}$

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	42,1% τ	certificado de calibración	0,289% τ	B normal, $k=2$	0,144% τ	1	0,144% τ	96,1%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,00% τ	A normal, $N=5$	0,00% τ	1	0,00% τ	0,0%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	0,1% τ	B, rectangular	0,029% τ	1	0,029% τ	3,9%
Incertidumbre combinada u_c							0,15% τ	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							0,3% τ	

B.2 Absorbancia:

Tabla 23 Absorbancia a $1\% \tau$, $\lambda = 440 \text{ nm}$

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	$2,157\alpha$	certificado de calibración	$0,009 \alpha$	B normal, $k=2$	$0,0045 \alpha$	1	$0,0045 \alpha$	99,5%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	$0,000 \alpha$	A normal, $N=5$	$0,000 \alpha$	1	$0,000 \alpha$	0,0%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	$0,001 \alpha$	B, rectangular	$0,00029 \alpha$	1	$0,00029 \alpha$	0,5%
Incertidumbre combinada u_c							$0,0045 \alpha$	
Incertidumbre expandida U, $k=2$							$0,009 \alpha$	

Tabla 24 Absorbancia a $10\% \tau$, $\lambda = 546,1 \text{ nm}$

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	$0,991\alpha$	certificado de calibración	$0,0027\alpha$	B normal, $k=2$	$0,0014\alpha$	1	$0,0014\alpha$	95,6%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	$0,000\alpha$	A normal, $N=5$	$0,000\alpha$	1	$0,000\alpha$	0,0%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	$0,001\alpha$	B, rectangular	$0,00029\alpha$	1	$0,00029\alpha$	4,4%
Incertidumbre combinada u_c							$0,00014\alpha$	
Incertidumbre expandida U , $k=2$							$0,003\alpha$	

Tabla 25 Absorbancia a 50% τ , $\lambda = 635 \text{ nm}$

Magnitud de entrada X_i	Valor estimado x_i	Fuente de Información	Incertidumbre original	Tipo de Distribución	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coefficiente de sensibilidad C_i	Contribución a la incertidumbre $u(y_i)$	% de contribución
Material de referencia	0,375 α	certificado de calibración	0,0027 α	B normal, k=2	0,0014 α	1	0,0014 α	95,6%
Repetibilidad	---	Mediciones repetidas	0,000 α	A normal, N=5	0,000 α	1	0,000 α	0,0%
Resolución del espectrofotómetro	---	Escala	0,001 α	B, rectangular	0,00029 α	1	0,00029 α	4,4%
Incertidumbre combinada							0,0014 α	
Incertidumbre expandida U, k=2							0,003 α	

5.3 REQUISITOS IMPLEMENTADOS EN EL LABORATORIO

Ítem	Documento normativo	Descripción general	Requisitos implementados por el laboratorio de KOSSODO SAC
1	Norma técnica peruana ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de Ensayo y Calibración	<p>Establece los requisitos generales para la competencia en la ejecución de ensayos y calibración:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Requisitos relativos a la gestión, en relación al control de documentos, compras de servicios y suministros, entre otros. - Requisitos técnicos, en relación a: la competencia del personal, métodos de calibración y validación de métodos, aseguramiento de la calidad, entre otros. 	<p>El laboratorio cuenta con un sistema de gestión acreditado, en cuanto a gestión cumple con los requisitos.</p> <p>El laboratorio debe validar el procedimiento de calibración implementado.</p>
2	Reglamento para la acreditación de organismo de evaluación de la conformidad (SNA-acr-01R)	<p>Establece los criterios que soportan el proceso de acreditación que lleva adelante el INACAL-DA, en su calidad de Organismo Peruano de Acreditación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - La acreditación se otorga a procedimientos de calibración normalizados o validados (procedimientos propios). Se puede utilizar guías técnicas de institutos de metrología, tendrán que ser validadas por el laboratorio como procedimiento de calibración. - Obligaciones de los organismos acreditados y en vías de acreditación, como actualizar los procedimientos de calibración comprendidos en el alcance acreditado, entre otras. - Derechos de los organismos acreditados y en vías de acreditación, como recibir información por parte del INACAL-DA sobre los acuerdos internacionales en los que participa, cuando corresponda, entre otros. 	<p>El laboratorio debe validar el procedimiento de calibración, diseñado a partir de guías técnicas del instituto de metrología de México (CENAM)</p> <p>-Las obligaciones establecidas, son cumplidas por ser un laboratorio ya acreditado.</p> <p>- Como laboratorio acreditado hace uso de sus derechos, teniendo beneficios con los acuerdos internacionales.</p>

Ítem	Documento normativo	Descripción general	Requisitos implementados por el laboratorio de KOSSODO SAC
3	Procedimiento General de Acreditación (SNA-acr-01P)	<p>Establece los pasos que aplicará el INACAL-DA para realizar la evaluación a los laboratorios de calibración, el otorgamiento, renovación, mantenimiento, ampliación, reducción, actualización, renuncia, suspensión y cancelación de la acreditación, como:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Los documentos para presentar junto con la solicitud del tipo de proceso que desee el laboratorio: acreditación inicial, así como renovación, ampliación, actualización de la acreditación. - Los tipos de evaluaciones según el proceso, con los plazos y tarifas estipuladas. 	<ul style="list-style-type: none"> - El proceso que se participará es la ampliación de la acreditación, para el procedimiento de calibración de espectrofotómetros. - Los documentos a presentar son los que la norma ISO/IEC 17025 y los documentos normativos requiere, como directrices, reglamentos.
4	Reglamento para el Uso de Símbolo de Acreditación y la declaración de la condición de acreditado (DA-acr-05R)	Establece los criterios establecidos por el INACAL-DA para el uso del símbolo de acreditación, restricciones, así como el brinda un manual para hacer el uso correcto en los certificados dentro del marco de la acreditación.	-Una vez obtenida la acreditación el laboratorio podrá usar el logo en los certificados de calibración que emita. Estos documentos tendrán valor oficial y serán reconocidos internacionalmente en aquellos países que cuenten acuerdos internacionales.

Ítem	Documento normativo	Descripción general	Requisitos implementados por el laboratorio de KOSSODO SAC
5	Directriz de Trazabilidad de las mediciones (SNA-acr-12D)	<p>Establece los criterios que sustentan la política de trazabilidad de las mediciones, como:</p> <p>Sustentar y justificar la necesidad de calibración de los equipos patrones críticos, que contribuyan significativamente en la incertidumbre del resultado de la calibración. Los equipos patrones deben ser calibrados por laboratorios de calibraciones acreditados o por instituto nacional de metrología.</p>	<p>- El laboratorio cuenta con patrones (MRC) calibrados por laboratorios extranjeros acreditados con la norma ISO/IEC 17025, como Starna Scientific LTD.</p>
6	Directriz de criterios para la participación en Ensayos de Aptitud/Comparaciones Interlaboratorios (DA-acr-13D)	<p>Establece los criterios para la participación de laboratorios en ensayos de aptitud como una herramienta del INACAL-DA para evaluar la competencia técnica, para los procesos de acreditación inicial, ampliación acreditación.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Participación satisfactoria en la disciplina o sub-disciplina que establece esta directriz. - Criterios para seleccionar al proveedor de los ensayos de aptitud, como cumplimiento de la norma técnica ISO/IEC 17043, entre otros. 	<p>- En este documento no señala como obligatorio tener una participación en este tipo de equipos, sin embargo el laboratorio participará en una inter comparación, con un proveedor extranjero reconocido, a razón de validar el procedimiento de calibración y como parte del aseguramiento de la calidad de los resultados (requisito 5,9 de la norma ISO/IEC 17025).</p>

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un procedimiento de calibración que opera dentro del rango espectral Ultravioleta y Visible, utilizando materiales de referencia certificados que cubran el alcance ultravioleta visible, como patrón: Filtros de Holmio, Filtro de Didimio y filtros de densidad neutra.

Para desarrollar se tomó como referencias, guías técnicas desarrolladas por el Centro Nacional de Metrología de México. En el marco de la acreditación con el INACAL-DA, el laboratorio debe concluir con implementar con los requisitos necesarios para que opte por obtener dicha acreditación.

2. Se determinó los errores e incertidumbres en las escalas longitud de onda y fotométricas con lo cual se concluye que el equipo utilizado no se encuentra de sus exactitudes otorgadas por el fabricante. Sin embargo, los resultados para el alcance fotométrico, en absorbancia ($1\% \tau$) no se puede determinar si se trata del equipo mismo. Es necesario que se tome las acciones necesarias, como:

- Renovar los materiales de referencia certificados (MRC's).
- Cambiar de proveedor de calibración de los MRC's
- Con relación a la acreditación del laboratorio, tener un menor alcance de calibración al momento de solicitar la acreditación del laboratorio.

Luego de realizar el análisis correspondiente del laboratorio, señalado en el ítem C del capítulo 5.

REFERENCIAS

- [1] Centro Nacional de Metrología de México (CENAM)- Laboratorio de Caracterización óptica de materiales. Calibración de Espectrofotómetros. México. Pág. 1-4.3.13, (2011).
- [2] Arquímedes Ruiz O. Métodos y pruebas para la caracterización del espectrofotómetro del CENAM. El Márquez, Querétaro-México. Pág. 1-34, (2002)
- [3] Arquímedes Ruiz O. Estimación de la Incertidumbre en espectrofotómetros UV-Vis.
- [4] Centro Nacional de Metrología de México (CENAM) - Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Guía Técnica de Trazabilidad e Incertidumbre en los servicios de Calibración de Espectrofotómetros UV-Vis. México. Pág. 2 al 21, (2014).
- [5] Sistema Interamericano de Metrología (SIM). Vocabulario Internacional de Metrología- Conceptos fundamentales y generales y términos relacionados.
- [6] Comisión de Reglamentos técnicos y comerciales-INDECOPI. Norma técnica peruana NTP-ISO/IEC 17025. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Lima- Perú. Pág. 37 - 50 (2006).
- [7] INDECOPI. Guía para la expresión de la incertidumbre de la medición. Lima-Perú. Pág. 3-11; 82-87 (2001).
- [8] W. Schimd, R. Lazos. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Revisión 1. CENAM, El Márquez, Querétaro México. Pág. 4-27 (2004).
- [9] Valencia Luna G. Influencia del ancho de banda espectral en la medición de transmitancia de filtros de densidad óptica neutra. CENAM-México.
- [10]<https://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/simposio%202002/doctos/te015.pdf> (consultado 03/09/2015).
- [11] <http://www.metas.com.mx/Catalogos/Servicios-MetAs-Optica2.pdf> (consultado 04/09/2015).
- [12] <http://www.inacal.gob.pe/inacal/index.php/procedimientos/requisitos-para-acreditacion> (consultado el 15/09/2015)

ANEXOS

ANEXO 1:

- Certificados de calibración (trazabilidades) de los patrones (MRC) usados en la calibración.

ANEXO 1