

1/530/CHYS

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



CALIBRACION DE ESPECTROFOTOMETROS DE ABSORCION MOLECULAR EN EL RANGO ULTRAVIOLETA Y VISIBLE.

Tesis para optar el Título
PROFESIONAL LICENCIADO EN FISICA

Bach. CHONÓN NÚÑEZ ANA ZOLA

CALLAO – PERÚ

Agosto – 2013

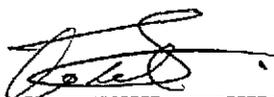
HOJA DE PRESENTACIÓN

Calibración de espectrofotómetros de absorción molecular en el rango ultravioleta y visible.

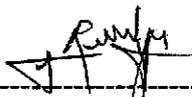
Bach. CHONÓN NÚÑEZ ANA ZOLA

Tesis presentada a consideración del cuerpo de docentes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física.

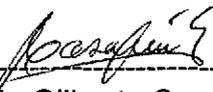
Aprobado por:



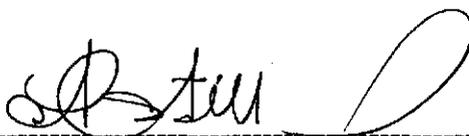
Mg. Roel Mario Vidal Guzmán
Presidente



Lic. Rolando Manuel Vega de la Peña
Secretario



Lic. Eladio Gilberto Casapía Almonte
Vocal (objetante)



Lic. Absalón Castillo Valdivieso
Suplente

Callao – Perú

Agosto – 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

CHONON NUÑEZ ANA ZOLA

**Calibración de espectrofotómetros de absorción molecular
en el rango ultravioleta y visible.**

Callao (2013).

XVIII, 145 p., 29.7 cm. (UNAC, Licenciado en Física, 2013).

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y
Matemática 1. Física.

DEDICATORIA

Con mucho cariño

A mi Padre, Antonio Chonón Chávez, quien fue y seguirá siendo fuente de inspiración y admiración por su lucha y superación,

A mi Madre, María Andrea Núñez Cruzado Viuda de Chonón, Gracias, por todo el apoyo incondicional en mi formación profesional.

A mis hermanas, por ser mi ejemplo y guía para lograr mis metas.

Ana Zola Chonón Núñez

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC

Expreso mi agradecimiento a:

- La Sra Anna Sagi Benedek, Gerente General de la empresa Kossodo SAC por su apoyo en la realización de este trabajo
- Hago un reconocimiento al Dr. Walter Flores por la orientación brindada

Así mismo agradezco

A todos los profesores de la Escuela Profesional de Física de la FCNM, por su profesionalismo, me enseñaron y formaron como físico durante todo estos años de estudiante de mi carrera.

Ana Zola Chonón Núñez

RESUMEN

CALIBRACION DE ESPECTROFOTOMETROS DE ABSORCION MOLECULAR EN EL RANGO ULTRAVIOLETA Y VISIBLE.

ANA ZOLA CHONON NUÑEZ

AGOSTO 2013

Asesor: Lic. Gustavo Altamiza Chavez

Título obtenido: Licenciatura en Física

La calibración de un equipo de medición consiste en realizar un conjunto de operaciones que tienen como finalidad determinar los errores de medición del instrumento, dichos errores son obtenidos al comparar los resultados de cada medición con valores de referencia, tomando en cuenta que las mediciones son realizadas bajo las mismas o similares condiciones. De la calibración se obtiene la incertidumbre, de esta y de los errores de medición se derivan los factores de corrección que el instrumento requiere, lo que resulta ser un indicativo de sí el instrumento demanda o no un ajuste. En la tesis presentada se realizó la calibración de un espectrofotómetro R del Laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC, usando Material de Referencia Certificado alternativo a los Materiales de referencia Certificados usados normalmente para la verificación o calibración de estos equipos. Con el presente estudio, se demostró que dicho instrumento puede ser calibrado con Filtro Óptico de Vidrio. Se realizaron mediciones en el instrumento para demostrar su correcto desempeño en la escala de longitud de onda utilizando un material de referencia certificado de óxido de holmio y óxido de didimio, la escala fotométrica con un conjunto de patrones de densidad neutra. Se utilizaron patrones cuyo valor es trazable al valor de patrones custodiados en laboratorios como el National Institute of Standard and Technology (NIST) y el Centro Nacional de Metrología de México.

Palabras Clave:

Calibración

Longitud de Onda

Escala Fotométrica

ABSTRACT

CALIBRATION OF SPECTROPHOTOMETERS ABSORPTION MOLECULAR IN UV AND VISIBLE RANGE.

ANA ZOLA CHONON NUÑEZ

AUGUST 2013

Adviser: Lic. Gustavo Altamiza Chavez

Title obtained: Licenciated in Physics

The calibration of measuring equipment is to perform a set of operations that are aimed at determining the instrument measurement errors, these errors are obtained by comparing the results of each measurement with reference values, taking into account that the measurements are performed under the same or similar conditions. Calibration uncertainty is obtained from this and the measurement errors are derived correction factors required that the instrument, which turns out to be an indication of whether the instrument demand or not an adjustment. In the thesis was calibrating a spectrophotometer R Metrology Laboratory Kossodo SAC company using Certified Reference Material alternative to Certified Reference Materials commonly used for testing or calibration of this equipment. In the present study, we demonstrated that the instrument can be calibrated with Optical Filter Glass. Measurements were made in the instrument to demonstrate proper performance on the scale of wavelength using a certified reference material and holmium oxide didymium oxide, photometric scale patterns with a set of neutral density. Patterns were used whose value is traceable to the value of patterns kept in laboratories such as the National Institute of Standards and Technology (NIST) and the National Metrology Center of Mexico.

Keywords:

calibration

Wavelength

photometric scale

ÍNDICE

	Pág.
HOJA DE PRESENTACION	ii
FICHA CATALOGRÁFICA	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
ANEXOS	xiii
APÈNDICES	xiv
LISTAS DE FIGURAS	xv
LISTAS DE TABLAS DE INFORMACION Y RESULTADOS	xvii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	1
I.1.- Diagnostico de la Situación Actual en la Calibración de Espectrofotómetros de Absorción Molecular a Nivel Nacional e Internacional	1
I.2.- Antecedentes	4
I.2.1.-Guia para la Verificación de Espectrofotómetros UV-Visible Utilizados en el Análisis de Suelo y Agua. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. INTA – Argentina	4
I.2.1.1.- Soluciones de Verificación	5
I.2.2.- NIST SRM 935a Certification and Use of Acidic Potassium Dichromate Solutions as an Ultraviolet Absorbance Standard. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards	6
I.3- Diferencias entre los antecedentes y la Tesis Planteada	9

CAPITULO II	
MARCO TEORICO	11
II.1.- Metrología y su importancia	11
II.1.1. Términos y Definiciones importantes en Metrologia	12
II.2. Estimación de la Incertidumbre de Medición	16
II.2.1.- Mensurando	16
II.2.2.- Modelo Físico	17
II.2.3.- Modelo Matemático	17
II.2.4.- Identificación de las fuentes de incertidumbre	18
II.2.5.- Cuantificación	19
II.2.5.1.- Evaluación tipo A	19
II.2.5.2.- Evaluación tipo B	20
II.2.6.- Combinación	20
II.2.6.1.- Coeficiente de sensibilidad	21
II.2.6.2.- Propagación de la incertidumbre para magnitudes de entrada no correlacionadas	21
II.2.7.- Incertidumbre expandida	22
II.2.7.1.- Factor de cobertura y nivel de confianza	22
II.2.7.2.- Distribución t de Student para la expresión de la Incertidumbre de la Medición	23
II.3- Conceptos Básicos de Espectrofotometría	24
II.3.1.- Espectrofotometria	24
II.3.2.- Espectrofotometría de Absorción Molecular	24
II.3.2.1 Principios de la espectrofotometría de absorción molecular UV/VIS	25
II.3.2.2.- Transmitancia	27
II.3.2.3.- Absorbancia	27
II.3.2.4.- Medición de Transmitancia y Absorbancia	28
II.3.2.5.- Aspectos Cuantitativos de las Mediciones de Absorción	29
II.3.2.5.1.- Ley de Beer	29
II.3.2.5.2- Absortividad y Absortividad Molar	30

II.4.- Instrumentación en espectroscopia	30
II.4.1.- Fuentes De Radiación	32
II.4.1.1.- Fuentes De Radiación Ultravioleta	32
II.4.1.2.- Fuentes De Radiación Visible	32
II.4.2.- Monocromadores	32
II.4.2.1.- Filtros	32
II.4.2.2.- Monocromadores	33
II.4.2.2.1.- Prismas	35
II.4.2.2.2.- Rejillas	35
II.4.2.2.3.- Lentes Y Espejos	35
II.4.3.- Manejo de Muestras	36
II.4.3.1. Recipiente de Muestras	36
II.4.3.2.- Solventes	36
II.4.4.- Sistemas De Detección	36
II.4.4.1.- Detectores Para UV y Visible	37
II.4.4.2.- Amplificación y lectura de la señal	37
II.4.4.2.1.- Amplificadores	37
II.4.4.2.2.- Sistema De Lectura	37
II.5.- Filtros Ópticos como Material de Referencia Certificados	38
II.5.1.-Para la Escala de Longitud de Onda	39
II.5.1.1.- Filtros de óxido de holmio	39
II.5.1.2.- Filtros de óxido de didimio	40
II.5.2.-Para la Escala Fotométrica	41
CAPITULO III	
MATERIALES Y MÉTODOS	43
III.1.- Material de Referencia Certificado	43
III.1.1.- Filtro de Oxido de Holmio	43
III.1.2.- Filtro de Oxido de Didimio	44
III.1.3.- Set de Filtros de Densidad Neutra	44
III.2.- Instrumentos de Medición y Materiales	46
III.3.- Equipos en prueba	46

III.4.- Evaluación preliminar para establecer el procedimiento de Calibración	47
III.4.1- Consideraciones Previas a la toma de datos de medición	47
III.4.2- Definición del Mensurando	48
III.4.3.- Variables de influencia regulares en el proceso de calibración	49
A.- Del propio equipo	49
B.- Contribución de los Patrones	49
C.- La repetibilidad de la medición	49
III.4.4- Influencia de parámetros instrumentales	49
III.4.4.1- Para la escala de Longitud de Onda	49
D.- Ancho de Banda Espectral	50
E.- Velocidad de barrido	50
F.- Intervalo de datos	50
III.4.4.2- Para la Escala Fotométrica	50
G.- Luz extraviada	50
H.- Ruido fotométrico	51
I.- Estabilidad Línea Base	51
III.4.4.3.- La mejor elección de los Parámetros Instrumentales para la Medición y estimación de su contribución	51
D.1.- Ensayo de ABE	52
E.1.- Ensayos Velocidad de barrido VB	53
F.1 Ensayos Intervalo de datos ID	54
J.- Relación entre el ABE y ID	55
G.1.- Ensayos en Luz Extraviada LE	57
H.1.- Ensayos en Ruido Fotométrico	58
I.1.- Ensayos en Línea Base LB	59
III.4.4.4 Conclusiones de los ensayos previos a la propuesta de Calibración	60
III.5.- Procedimiento de Calibración	61
III.5.1.- Operaciones de la Calibración	62
III.5.1.1.- Calibración en la escala de Longitud de Onda	62
III.5.1.1.1.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Holmio	62
III.5.1.1.2.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Didimio	63
III.5.1.2.- Calibración en la Escala Fotométrica	63

III.5.1.2.1.- Calibración con el Uso de Filtros de Densidad Neutra	63
III.5.2.- Cálculo de Incertidumbre	64
III.5.2.1- Cálculo de Incertidumbre para la escala de Longitud de Onda	66
III.5.2.1.1 Cuantificación de las Variables de influencia	67
III.5.2.1.2 Propagación de la Incertidumbre	68
III.5.2.1.3 Incertidumbres individuales	69
III.5.2.1.4 Incertidumbre Expandida	69
III.5.2.2. Cálculo de Incertidumbre para la escala Fotométrica	71
III.5.2.2.1 Cuantificación de las variables de influencia	72
III.5.2.2.2. Propagación de la Incertidumbre	72
III.5.2.2.3. Incertidumbres individuales	73
III.5.2.2.4. Incertidumbre Expandida	74
CAPITULO IV	
RESULTADOS, VALIDACIÓN Y DISCUSIÓN	75
IV.1- Resultados de la Calibración	75
IV.1.1.- Resultados de la Calibración en la escala de Longitud de Onda	78
IV.1.1.1.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Holmio	78
IV.1.1.2.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Didimio	78
IV.1.2.- Resultados de la Calibración en la Escala Fotométrica	79
IV.1.2.1.- Calibración con el Uso de Filtros de Densidad Neutra	79
IV.2.- Validación y discusión	82
CAPITULO V	
CONCLUSIONES	85
V.1.- Resultados de la Calibración en la escala de Longitud de Onda	85
V.2.- Resultados de la Calibración en la Escala Fotométrica	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	125

LISTA DE ANEXOS

Anexo A: Evaluación Tipo B y Distribuciones de probabilidad	88
Anexo B: Grados de libertad y t de student	91
Anexo C: Ley de Beer	94
Anexo D: Informe de Patronos	97
Anexo E: Informe de Validación en Fábrica	111

LISTA DE APÉNDICES

Apéndice 1: Prueba de F de Fisher para la Velocidad de Barridos	115
Apéndice 2: Registro de Calibración	117
Apéndice 3: Presupuestos de Incertidumbre	119

LISTA DE FIGURAS

- Figura II.1:** Representación de cambio de estado de una molécula
- Figura II.2:** Esquema del espectro de Radiación Electromagnética
- Figura II.3:** Representación de la atenuación de la radiación
- Figura II.4:** Representación la atenuación del haz incidente y la refracción producida
- Figura II.5:** Diagrama de bloques para los componentes de un espectrofotómetro
- Figura II.6:** Dos tipos de monocromadores. (a) Monocromador de prisma tipo Bunsen. (b) Monocromador de rejilla tipo Czerny-Turner. $\lambda_1 > \lambda_2$
- Figura II.7:** Esquema de la relación Absorbancia y Transmitancia
- Figura II.8:** Espectro de transmitancia del Filtro de Oxido de Holmio
- Figura II.9:** Espectro de transmitancia del Filtro de Oxido de Didimio
- Figura III.1:** Filtro Patrón de Oxido de Holmio
- Figura III.2:** Filtro Patrón de Oxido de Didimio
- Figura III.3:** Set de Filtro de Densidad Neutra de 1% T, 10%T y 50% T
- Figura III.4:** Filtro de Densidad Neutra de 90% T
- Figura III.5:** Efectos de la Luz Extraviada en la linealidad fotométrica
- Figura III.6:** Efectos del Ancho de Banda Espectral en los espectros de transmitancia del filtro de oxido de holmio
- Figura III.7:** Efectos del Ancho de Banda Espectral en los espectros de transmitancia del filtro de oxido de didimio
- Figura III.8:** Variaciones por la Velocidad de Barrido
- Figura III.9:** Efectos del Intervalo de Datos en los espectros de transmitancia del filtro de oxido de holmio
- Figura III.10:** Efectos del Intervalo de Datos en los espectros de transmitancia del filtro de oxido de didimio
- Figura III.11:** Relación entre el ABE variable e ID fijo para el Filtro de oxido de holmio
- Figura III.12:** Relación entre el ABE variable e ID fijo para el Filtro de oxido de didimio
- Figura III.13:** Relación entre el ABE fijo e ID variable para el Filtro de oxido de holmio

Figura III.14: Relación entre el ABE fijo e ID variable para el Filtro de oxido de didimio

Figura III.15: Pruebas de Luz Extraviada

Figura III.16: Pruebas Ruido Fotometrico a 440 nm

Figura III.17: Pruebas Ruido Fotométrico a 590 nm

Figura III.18: Pruebas Estabilidad fotométrica

Figura IV.1: Ubicación del espectrofotómetro R

Figura IV.2: Manipulación de los Filtros Patrones

LISTA DE TABLAS

- Tabla I.1:** Serie de soluciones de dicromato de potasio
- Tabla I.2:** Absorbancia específica aparente a kg/g.cm para una cubeta de 1 cm (NIST SMR 935)
- Tabla I.3:** Presupuesto de Incertidumbre según el método de NIST SMR 935
- Tabla II.1:** Tipo de espectrofotometrías
- Tabla III.1:** Definiciones de las Magnitudes de entrada para la escala longitud de onda
- Tabla III.2:** Estimación de las Magnitudes de entrada para la escala longitud de onda
- Tabla III.4:** Estimación de las Incertidumbres individuales para la escala de Longitud de Onda
- Tabla III.3:** Coeficientes de sensibilidad para la escala de longitud de Onda
- Tabla III.5:** Grados de Libertad por variable de influencia para la escala Longitud de Onda
- Tabla III.6:** Definiciones de las Magnitudes de entrada para la escala fotométrica
- Tabla III.7:** Estimación de las Magnitudes de entrada para la escala fotométrica
- Tabla III.8:** Coeficientes de sensibilidad para la escala fotométrica
- Tabla III.9:** Estimación de las Incertidumbres individuales para la escala fotométrica
- Tabla III.10:** Grados de Libertad por variable de influencia para la escala fotométrica
- Tabla IV.1:** Valores escogidos de los parámetros instrumentales
- Tabla IV.2:** Resultados de la Calibración para el Filtro MT-FOHO-01
- Tabla IV.3:** Resultados de la Calibración para el Filtro MT-FODI-01
- Tabla IV.4:** Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 1%T
- Tabla IV.5:** Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 10%T
- Tabla IV.6:** Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 50%T

- Tabla IV.7:** Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 1%T
- Tabla IV.8:** Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 10%T
- Tabla IV.9:** Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 50%T
- Tabla IV.10:** Valores de Calibración y Validación en Fabrica para la escala de longitud de onda
- Tabla IV.11:** Valores de Calibración y Validación en Fabrica para la escala fotométrica
- Tabla IV.12:** Valores de En para la escala de longitud de onda
- Tabla IV.13:** Valores de En para la escala fotométrica del filtro 10%T, valores en absorbancia
- Tabla 3.1:** Presupuesto de Incertidumbre para el Filtro MT-FOHO-01
- Tabla 3.2:** Presupuesto de Incertidumbre para el Filtro MT-FODI-01
- Tabla 3.3:** Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 1%T
- Tabla 3.4:** Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 10%T
- Tabla 3.5:** Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 50%T
- Tabla 3.6:** Presupuesto de Incertidumbre en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 1%T
- Tabla 3.7:** Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 10%T
- Tabla 3.8:** Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 50%T

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1.- Diagnostico de la Situación Actual en la Calibración de Espectrofotómetros de Absorción Molecular a Nivel Nacional e Internacional.

En diversas áreas de la ciencia y la industria, resulta muy importante determinar la composición química de materiales, así como cuantificarla. Una opción para realizar este tipo de análisis es utilizar un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis), cuya exactitud, repetibilidad y reproducibilidad deben ser evaluados periódicamente para validar su adecuado funcionamiento, además de asegurarse la trazabilidad de las mediciones en dichos instrumentos.

Las medidas o resultados de medición, son caracterizados por su trazabilidad y por un valor estimado de su incertidumbre. La concentración de una sustancia puede ser calculada a partir de la cantidad de luz absorbida por una muestra, en el rango del espectro del ultravioleta (UV) y visible (Vis) aplicando la ley de Lambert-Beer. Por ello la confiabilidad del resultado de una medición es el factor de mayor importancia para la toma de decisiones de los usuarios de este resultado.

Del correcto desempeño de este instrumento dependerá en gran medida la calidad de los resultados obtenidos, por lo que se considera un equipo crítico en los ensayos de laboratorio y que necesariamente deberá ser verificado y calibrado periódicamente para establecer con *exactitud* que los resultados que arroja un instrumento de medida en este caso un Espectrofotómetro UV-VIS y que este arroje resultados acordes a las mediciones necesarias por los métodos espectrales estudiados para el análisis de materiales.

Es conocida la exigencia de la industria por los cumplimientos de estándares de calidad a nivel internacional como lo son las ISO 9001 e ISO 17025, nuestro país no es ajeno a estos requerimientos necesarios para demostrar la competencia técnica de las mediciones de los laboratorios de ensayo y calibración. Según la ISO 9001, [1], en el apite **7.6 Control de los equipos de seguimiento y de medición** cita estrictamente “... *La organización debe establecer procesos para asegurarse de que el seguimiento y medición pueden realizarse y se realizan de una manera coherente con los requisitos de seguimiento y medición.*”

Cuando sea necesario asegurarse de la validez de los resultados, el equipo de medición debe:

- a) *calibrarse o verificarse, o ambos, a intervalos especificados o antes de su utilización, comparado con patrones de medición trazables a patrones de medición internacionales o nacionales; cuando no existan tales patrones debe registrarse la base utilizada para la calibración o la verificación ...” .*

La ISO 1725, [2], en el apartado **5.6 Trazabilidad de las mediciones** “**5.6.1 Generalidades** *Todos los equipos utilizados para los ensayos o las calibraciones, incluidos los equipos para mediciones ... que tengan un efecto significativo en la exactitud o en la validez del resultado del ensayo, de la calibración o del muestreo, deben ser calibrados antes de ser puestos en servicio ...”*

Debido a la importancia de la aplicación de la espectrofotometría en los análisis químicos y la necesidad de una medición de exactitud, con determinación fija de desviaciones propias del Espectrofotómetro es que se planea la necesidad de la Confirmación Metroológica del mismo. La calibración de instrumentos, patrones de medición y la certificación de materiales de referencia constituyen un elemento fundamental en la tarea de extender la

trazabilidad de las mediciones, que se inicia en el Sistema Internacional de medida hasta llegar a los usuarios finales.

Por lo cual es necesario desarrollar un procedimiento de calibración estandarizado para los espectrofotómetros, este Trabajo aplica a los espectrofotómetros de absorción molecular UV – VISIBLE debido a que este tipo de equipo de medición es crítico para los métodos de ensayo ya citados anteriormente, no pretende ser un procedimiento estándar pero si un antecedente de estudio para poder establecer el protocolo o procedimiento requerido.

Actualmente en Servicio Nacional de Acreditaciones de Indecopi no cuenta con un Procedimiento y/o clasificación de Método publicado para la calibración de Espectrofotómetros de Absorción Molecular según el documento SNA-acr-03DR, [3], *Clasificación de Métodos/Procedimientos de calibración por Campos, Magnitudes para Laboratorios de Calibración*, en el cual en la sección 10 de Magnitudes Ópticas solo hace mención a Longitud de Onda mas no de otras características, adicional a esto en el documento publicado como *Capacidad del Servicio Nacional de Acreditaciones* en la pagina 2 correspondiente a Laboratorios de Calibración no mencionan en el cuadro de Magnitudes el correspondiente para Óptica el campo en el que se enmarca esta Tesis.

Por otro lado el Servicio Nacional de Metrología publica en el documento Guía de Servicios de Calibración y Venta de Materiales de Referencia el Alcance de Calibración del mismo en el cual se evidencia no contar con un Metrología Óptica y tampoco tener a la disponibilidad un Procedimiento de Calibración en Espectrofotómetros según su tienda virtual, [4].

La posibilidad de poder determinar los errores de un espectrofotómetro UV-VIS, así como la incertidumbre de medición, estudio de deriva y Confirmación Metrológica y trazable actualmente es poco profundizada y conocida, se realiza con Materiales de Referencia Certificados como Disoluciones Químicas pero estas presentan ciertas desventajas tanto en la

homogeneidad y estabilidad del reactivo y el costo de estos y del mismo proceso de medición, por lo cual el planteamiento de esta tesis está sustentada bajo una alternativa de Materiales de referencia certificados poco usados como son los Filtros Ópticos.

Por lo expuesto se considera necesario planear un sistema de medición para la calibración y confirmación del buen funcionamiento de los Espectrofotómetros en toda su escala, Fotométrica y Longitud de Onda, considerando también la necesidad de cuantificar la Incertidumbre de medición de un Espectrofotómetro, debido a que el resultado de una calibración permite atribuir los valores correspondientes del mensurando a las indicaciones del instrumento, o bien determinar las correcciones a aplicar en las indicaciones.

Con lo expuesto se evidencia la necesidad de plantear un procedimiento de Calibración para un equipo tan usado en el Análisis Químico Instrumental como es un Espectrofotómetro de Absorción Molecular, ya que en entidades Internacionales de Metrología como la NIST y CENAM tampoco cuentan con un procedimiento para dicho fin, la realidad a nivel internacional es que cada país presenta sus protocolos de medición basándose en su experiencia y necesidad, planteando Guías de Verificación referenciadas a publicaciones de recomendación del NIST en lo que refiere a Materiales de Referencia Caracterizados para propiedades Espectroscópicas que pueden ser usados como estándares de precisión.

I.2.- Antecedentes

Existen trabajos realizados en diferentes países orientados al uso de esta técnica en diferentes campos de la actividad del hombre, como los que podemos mencionar:

I.2.1.-Guía para la Verificación de Espectrofotómetros UV-Visible Utilizados en el Análisis de Suelo y Agua. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. INTA - Argentina. [5].

Las principales pruebas recomendadas en la bibliografía consultada, para verificar el correcto funcionamiento de un espectrofotómetro incluyen: la exactitud de la longitud de onda, la exactitud y precisión fotométrica, la linealidad fotométrica y la verificación de la luz difusa o parásita. En este marco, el objetivo de ésta guía es proporcionar información útil para verificar el correcto funcionamiento de los espectrofotómetros UV-Vis del laboratorio.

I.2.1.1.- Soluciones de Verificación.

Se encuentran disponibles materiales de referencia certificados de estas soluciones. Para materiales sin evidencia formal de la trazabilidad (y su incertidumbre) es responsabilidad de los laboratorios demostrar que los mismos son aptos para el fin previsto, a continuación el detalle de la preparación de las soluciones usadas convencionalmente en esta Guía.

Solución de óxido de holmio en ácido perclórico.

Disolver en un vaso de precipitados 4,0 g de óxido de holmio (III) en 96,0 g de ácido perclórico al 10% (v/v). Calentar y agitar para facilitar su disolución y luego dejar en reposo por 24 hs, a temperatura ambiente.

Solución de sulfato de cobre en ácido sulfúrico.

Disolver en un vaso de precipitados 20,0 g de sulfato de cobre pentahidratado, de una pureza mayor al 99,9%, en suficiente agua destilada. Adicionar, con cuidado, 10 ml de ácido sulfúrico ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$), y trasvasar cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 1 litro. Enrasar con agua destilada y homogeneizar.

Solución de ácido sulfúrico $0,005 \text{ mol L}^{-1}$

Pesar en un vaso de precipitados 0,49 g de ácido sulfúrico ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$), diluir con agua destilada y trasvasar cuantitativamente a un matraz de 1 litro. Enrasar con agua destilada y homogeneizar.

Soluciones de Dicromato de potasio

a) Solución de concentración 0,10 g L⁻¹

Secar aproximadamente 1 g de dicromato de potasio, de una pureza mínima de 99,95%, en estufa a 105 °C por 2 horas y enfriar en desecador. Pesar 0,10 g y disolver en un vaso de precipitados con la solución de ácido sulfúrico 0,005 mol L⁻¹. Trasvasar cuantitativamente a un matraz de un litro, enrasar con la solución de ácido sulfúrico 0,005 mol L⁻¹ y homogeneizar.

b) Serie de soluciones de Dicromato de potasio

Preparar cuatro soluciones de dicromato de potasio de diferente concentración, requeridas para los controles, a partir de la solución de 0,10g L⁻¹, tal como se indica en la tabla I.1, enrasando a un volumen final de 100 ml con ácido sulfúrico 0,005 mol L⁻¹.

Tabla I.1: serie de soluciones de dicromato de potasio

Concentración (g L ⁻¹)	ml de solución de concentración 0,10 g L ⁻¹
0,02	20
0,04	40
0,06	60
0,08	80

Solución de Nitrito de sodio

Secar aproximadamente 70 g de nitrito de sodio en estufa a 105°C por 2 horas y enfriar en desecador. Pesar 50 g, disolver en un vaso de precipitados con agua destilada y trasvasar cuantitativamente a un matraz de un litro.

Enrasar con agua destilada y homogeneizar.

I.2.2.- NIST SRM 935a Certificación y uso de soluciones de dicromato de potasio ácido como un estándar de Absorción Ultravioleta. EE.UU. Departamento de Comercio, Oficina Nacional de Normas, [6].

La medida de la absorbancia se realizará en las longitudes de onda de medida. En cada una de las longitudes de onda, se seleccionaran cinco valores de Absorbancia determinados por las cinco disoluciones acidas preparadas de

dicromato potásico, de diferentes concentraciones: 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm y 100 ppm (mg/l).

Previamente a la calibración, para comprobar el buen funcionamiento del equipo y la limpieza de sus partes se analizara un patrón del blanco (sin dicromato potásico). Para ese valor habrá que ajustar a cero el equipo, salvo en aquellos casos en los que el ajuste se realiza automáticamente. Una vez ajustado el equipo, y sin variar las condiciones experimentales prefijadas en las etapas previas se procede a la realización de la lectura de absorbancia para cada una de las disoluciones ácidas de dicromato potásico.

Para la realización de las mediciones hay que llenar todas las cubetas hasta la línea de enrase, en caso de que no existan estas marcas, se debe tener la precaución de llenar las cubetas tal que el haz de luz atraviese la disolución. En el caso de que los patrones estuvieran preparados en celdas directamente se mediría, sin tener que verter la disolución en la cubeta.

Se realizan cinco reiteraciones en cada uno de los puntos elegidos de calibración. Una vez finalizada la calibración a una longitud de onda se reitera todo el proceso a una nueva longitud de onda, en el caso de ser necesario.

La calibración de la escala de absorbancia de un equipo de espectrofotometría con dicromato potásico se basa en comparar la absorbancia aparente medida A , con la absorbancia nominal A_0 obtenida a través de los valores de la absorbancia específica aparente (ϵa) dados en la tabla 1.2 para una fracción de masa nominal de dicromato potásico conocida.

Se determina la expresión de la cantidad de salida que es la corrección de medida de la absorbancia del espectrofotómetro en cada una de las longitudes de ondas a calibrar y en cada uno de los puntos, en función de las distintas magnitudes de entrada.

Tabla I.2: Absorbancia específica aparente ϵ a kg/g.cm para una cubeta de 1 cm
(NIST SMR 935)

FRACCIÓN DE MASA NOMINAL $K_2Cr_2O_7$ g/kg	235nm	257nm	313nm	350nm	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA U k=2
0.020	12.260	14.262	4.805	10.672	± 0.034
0.040	12.304	14.318	4.811	10.682	± 0.020
0.060	12.347	14.374	4.816	10.692	± 0.020
0.080	12.390	14.430	4.821	10.701	± 0.020
0.100	12.434	14.486	4.827	10.711	± 0.020
0.120	12.480	14.541	4.835	10.722	± 0.04
0.140	12.524	14.605	4.840	10.731	± 0.04
0.160	12.567	14.658	4.846	10.742	± 0.04
0.180	12.609	14.711	4.851	10.751	± 0.04

Cantidad de salida $y =$ Corrección de la lectura del espectrofotómetro.

$$y = A_0 - A \quad (I.1)$$

$$A_0 = \epsilon a \cdot b \cdot c \quad (I.2)$$

Siendo ϵa la Absorbancia Especifica aparente, b el paso de luz de la cubeta expresado en cm y c la fracción de masa de la disolución de dicromato potásico expresada en g/ Kg. A continuación el presupuesto de incertidumbre

Tabla I.3: Presupuesto de Incertidumbre según el método de NIST SMR 935

Magnitud x_i	Mejor valor estimado de la magnitud x_i	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Distribución de probabilidad considerada	Coefficiente de sensibilidad c_i	Contribución a la incertidumbre $u_i(y)$
A_0	Corrección según certificado del equipo patrón	u_0	normal	1	$u_0(y)$
A	\bar{x}_1	$u(x_1) = \frac{S}{\sqrt{n}}$	normal	-1	$u_1(y) = \frac{S}{\sqrt{n}}$
y	$y = A_0 - A$	----	----	----	$u(y)$

La Incertidumbre $u(y)$ se determina como la raíz cuadrada de la suma de cuadrados de las contribuyentes.

I.3- Diferencias entre los antecedentes y la Tesis Planteada

I.3.1. Tanto en el INTA y NIST se establecen el Método de Medición para la Verificación y Calibración respectivamente pero con Soluciones Estándares, las cuales químicamente son menos estables que material de vidrio, y comercialmente son más costosas debido a la constante compra y su posible contaminación, pero pueden ser usadas como complemento en los rangos en los que los Filtros Ópticos no puedan cubrir la calibración.

I.3.2 En la bibliografía consultada, la mayoría de las verificaciones se realizan en el rango del espectro UV (200 - 400 nm), esto se debe a que la información disponible está orientada a la verificación de espectrofotómetros destinados al análisis de muestras farmacéuticas y bioquímicas.

También esto influye sobre los valores de aceptabilidad de los resultados obtenidos para los equipos. La región del espectro utilizada en la mayoría de los análisis químicos de muestras de suelo y agua para uso agropecuario por ejemplo, es la región del Vis (400 - 800 nm), por lo que es necesario establecer un material diferente a las de las soluciones preparadas en el laboratorio que cubra todo el rango de longitud de Onda.

I.3.3. Otra alternativa de las dos referencias sería el desarrollo dentro del laboratorio de las Soluciones Estándares, las cuales químicamente sería confiables ya que se usan en el momento de su medición y se evitaría la contaminación de las mismas, pero esto requiere tener balanzas analíticas estufas y otros instrumentos que también deben estar calibrados, lo cual incrementarían el costo del proceso, además del tiempo y contribuyentes en la medición por su preparación, adicional a esto se debe asegurar la determinación correcta de la incertidumbre de la Soluciones Estándar que se usaran, debido a esto es posible incrementar el valor de Incertidumbre lo cual incrementaría la corrección de medición y/o la misma Incertidumbre de medición, debido a estos detalles es conveniente trabajar con Materiales Ópticos de Vidrio los cuales, presentan Incertidumbres muy pequeñas a

comparación de soluciones preparadas en el laboratorio y se evitaría contaminación de degradación del Material de Referencia.

Con todo esto se planteó que a través de filtros ópticos se puede determinar los errores y la incertidumbre asociada a la medición en el rango de longitud de onda y transmitancia (Escala Fotométrica) de un espectrofotómetro.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1.- Metrología y su importancia

La **metrología** (del griego *μετρον*, medida y *λογος*, tratado) es la ciencia de la medida, incluyendo el estudio, mantenimiento y aplicación del sistema de pesos y medidas. Actúa tanto en los ámbitos científico, industrial y legal, como en cualquier otro demandado por la sociedad. Su objetivo fundamental es la obtención y expresión del valor de las magnitudes, garantizando la trazabilidad de los procesos y la consecución de la exactitud requerida en cada caso; empleando para ello instrumentos, métodos y medios apropiados.

La metrología tiene dos características muy importantes; el resultado de la medición y la incertidumbre de medida.

Los físicos y las industrias utilizan una gran variedad de instrumentos para llevar a cabo sus investigaciones y aplicaciones. Desde objetos sencillos como reglas y cronómetros hasta potentes microscopios, Medidores de Láser, Espectrofotómetros e incluso avanzadas computadoras muy precisas.

Por otra parte, la metrología es parte fundamental de lo que en los países industrializados se conoce como Infraestructura Nacional de la Calidad, compuesta además por las actividades de: normalización, ensayos, certificación y acreditación, que a su vez son dependientes de las actividades metrológicas que aseguran la exactitud de las mediciones que se efectúan en los ensayos, cuyos resultados son la evidencia para las certificaciones.

La metrología permite asegurar la comparabilidad internacional de las mediciones y por tanto la intercambiabilidad de los productos a escala internacional, como se indicó en la Introducción, para que un país cumplan

requisitos y estándares de Calidad para poder comercializar con otros países es necesario que cuente con una Infraestructura Nacional de Calidad y es por ello la importancia de la Metrología en nuestro país en la actualidad.

Dentro de la metrología encontramos tres principales campos de estudio:

1. Metrología Científica: Es la que crea, define y mantiene los patrones del más alto nivel de las unidades de medida.

2. Metrología Industrial: Es la que busca mejorar constantemente los sistemas de mediciones que están relacionados con la producción y calidad de los productos que serán ofrecidos al público consumidor.

3. Metrología Legal: Se ocupa de la protección del consumidor. Es verificar que los procesos de medición utilizados en las transacciones comerciales de bienes, cumplen con los requerimientos técnicos y legales que garantizan que una correcta cantidad de un determinado producto es entregado a los consumidores.

II.1.1. Términos y Definiciones importantes en Metrología

En el ámbito metrológico los términos tienen significados específicos y estos están contenidos en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM-2008), [7], pero citaremos algunas definiciones que se tocarán en el resto de esta tesis.

Calibración

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres 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 una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, o una tabla de calibración. En algunos casos, puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.

Ensayo

Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características o cualidades de un determinado, producto, material, equipo, organismo, fenómeno físico, proceso o servicio de acuerdo con un procedimiento especificado.

Error de medida

Diferencia entre un valor medido de una Cantidad Física y un valor de referencia.

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. El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación típica, en cuyo caso se denomina incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella), o una semiamplitud con una probabilidad de cobertura determinada.

En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, esta evaluación tipo A se detallara en el siguiente apartado.

Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por

desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información. Se sobrentiende que la incertidumbre de medida está asociada a un valor determinado atribuido al mensurando. Por tanto, una modificación de este valor supone una modificación de la incertidumbre asociada. En el siguiente apartado se explicara la a detalle la Estimación de Incertidumbre.

Material de referencia

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas

El examen de una propiedad cualitativa comprende la asignación de un valor a dicha propiedad y de una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida. Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad. Los materiales de referencia tienen valores asignados que son metrológicamente trazables a una unidad de medida fuera de un sistema de unidades.

Material de referencia certificado (MRC)

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado” (véase la Guía ISO 31:2000), [8]. Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las Guías ISO 34, [9], e ISO 35, [10].

Los valores de las magnitudes especificadas de los materiales de referencia certificados requieren una trazabilidad metrológica con una incertidumbre de medida asociada (Accred. Qual. Assur.:2006), [11].

Un MRC es un eslabón (de la cadena de trazabilidad) que entrelaza los resultados de una medición sobre una muestra real con las mediciones realizadas en un laboratorio de mayor jerarquía metrológica (de menor incertidumbre y trazable al SI).

A través de los MRC se establece una comparabilidad o equivalencia de las mediciones hechas en un laboratorio con las mediciones realizadas en cualquier otro laboratorio del mundo

Por medio de los MRC, las mediciones de campo se convierten en altamente confiables y mucho menos costosas.

Patrón de medida (PM)

Realización de la definición de una Cantidad Física dada, con un valor de la Cantidad Física determinado y la incertidumbre de medida respectiva, usada como referencia

Medición

Proceso que consiste en obtener experimentalmente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud.

Las mediciones no son de aplicación a las propiedades cualitativas. La medición supone una comparación de magnitudes, e incluye el conteo de entidades.

Una medición supone una descripción de la Cantidad Física compatible con el uso previsto de un resultado de medida, un procedimiento de medida y un sistema de medida calibrado conforme a un procedimiento de medida especificado.

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

La especificación de la referencia debe incluir la fecha en la cual se utilizó dicha referencia, junto con cualquier otra información metrológica relevante sobre la referencia, tal como la fecha en que se haya realizado la primera calibración en la jerarquía.

II.2. Estimación de la Incertidumbre de Medición.

A continuación se detallaran los criterios necesarios para establecer la estimación de la incertidumbre de medición en un proceso de calibración, Se ha procurado que el contenido de este apartado sea técnicamente correcto, desde los puntos de vista matemático y metrológico, dentro de los límites de la *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*, (GUM), [12], aunque no se asegura que puedan resolverse únicamente con ella todas las dudas sobre la estimación de incertidumbres, por lo que puede ser necesaria la consulta de otros documentos más específicos. Este apartado se apega estrictamente a las definiciones dadas en el Vocabulario Internacional de Metrología, y se limita a los modelos establecidos en la GUM.

II.2.1.- Mensurando

El propósito de una medición es determinar el valor de una magnitud, llamada el mensurando, que de acuerdo al VIM, es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente.

La definición del mensurando es vital para obtener buenos resultados de la medición y podemos entenderla como la Cantidad Física que se desea Medir.

II.2.2.- Modelo Físico

Un modelo físico de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- a) Relaciones fenomenológicas entre variables;
- b) Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías;
- c) Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

II.2.3.- Modelo Matemático

El modelo físico se representa por un modelo descrito con lenguaje matemático. El modelo matemático supone 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 $\{X_i\}$ expresión en la cual el índice i toma valores entre 1 y el número de magnitudes de entrada N .

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

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (\text{II.1})$$

Representada por una tabla de valores correspondientes, una gráfica o una ecuación, en cuyo caso y para los fines de este documento se hará referencia a una relación funcional. Se denota con x_i al mejor estimado de las magnitudes de entrada X_i .

Los valores de las magnitudes de entrada pueden ser resultados de mediciones recientes realizadas por el usuario o tomados de fuentes como certificados, literatura, manuales, etc.

El mejor estimado Y del valor del mensurando es el resultado de calcular el valor de la función f evaluada en el mejor estimado de cada Cantidad Física de entrada x_p ,

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (\text{II.2})$$

En algunas ocasiones se toma el mejor estimado de Y como el promedio de varios valores y_j del mensurando obtenidos a partir de diversos conjuntos de valores $\{X_i\}_j$ de las magnitudes de entrada.

II.2.4.- Identificación de las fuentes de incertidumbre

Una vez determinados el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre. Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo,

- Los resultados de la calibración del instrumento;
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia;
- La repetibilidad de las lecturas;
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos;
- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.;
- Variaciones de las condiciones ambientales;
- La definición del propio mensurando;
- El modelo particular de la medición;
- Variaciones en las magnitudes de influencia.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante.

II.2.5.- Cuantificación

En la Guía GUM se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre: El Método de Evaluación Tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, mientras el Método de Evaluación Tipo B comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre.

II.2.5.1.- Evaluación tipo A

La incertidumbre de una Cantidad Física de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados. Si X_i se determina por n mediciones independientes, resultando en valores q_1, q_2, \dots, q_n , el mejor estimado x_i para el valor de X_i es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \quad (\text{II.3})$$

La dispersión de los resultados de la medición q_1, q_2, \dots, q_n para la Cantidad Física de entrada x_i se expresa por su desviación estándar experimental:

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (\text{II.4})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ de X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

$$u(x_i) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.5})$$

II.2.5.2.- Evaluación tipo B

En una evaluación tipo B de la incertidumbre de una Cantidad Física de entrada se usa información externa u obtenida por experiencia, como por ejemplo:

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

Para tener un mayor alcance sobre los tipos de distribución que se usaran para la cuantificación de las Incertidumbre Tipo B se sugiere consultar el Anexo A

II.2.6.- Combinación

El resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes es la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$.

La contribución $u_i(y)$ de cada fuente a la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la propia fuente y del impacto de la fuente

sobre el mensurando. Se determina $u_i(y)$ por el producto de $u(x_i)$ y su coeficiente de sensibilidad c_i (o factor de sensibilidad):

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad (II.6)$$

II.2.6.1.- Coeficiente de sensibilidad

El coeficiente de sensibilidad describe qué tan sensible es el mensurando con respecto a variaciones de la Cantidad Física de entrada correspondiente. Para su determinación existen varios métodos pero para fines del objetivo de la tesis en curso se detalla:

Determinación a partir de una relación funcional

$$c_i = \left. \frac{\partial f(X_1, \dots, X_N)}{\partial X_i} \right|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N} \quad (II.7)$$

II.2.6.2.- Propagación de la incertidumbre para magnitudes de entrada no correlacionadas

En el caso de magnitudes de entrada no correlacionadas, la incertidumbre combinada $u_c(y)$ se calcula por la suma geométrica de las contribuciones particulares:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (II.8)$$

Considerando (II.6) y (II.7) resulta finalmente:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} u(x_i) \right]^2} \quad (II.9)$$



La regla presentada en ec. (II.9) es llamada ley de propagación de incertidumbre. Note que la última expresión en esta ecuación se aplica cuando se dispone de la relación funcional entre Y y $\{X_j\}$. La ley de propagación de incertidumbre se debe aplicar exclusivamente para combinar incertidumbres estándar. De ninguna manera debe ser utilizada para combinar intervalos de confianza, la ec. II.9 representa la propagación de incertidumbre de variables no correlacionadas la cual es premisa de esta tesis.

II.2.7.- Incertidumbre expandida

La forma de expresar la incertidumbre de medición como parte de los resultados de la medición de la calibración depende de la conveniencia del usuario. A veces se comunica simplemente como la incertidumbre estándar combinada, otras ocasiones como un cierto número de veces tal incertidumbre, algunos casos requieren se exprese en términos de un nivel de confianza dado, etc. En cualquier caso, es indispensable comunicar sin ambigüedades la manera en que la incertidumbre está expresada.

II.2.7.1.- Factor de cobertura y nivel de confianza

La incertidumbre estándar u_c tiene un valor igual a la desviación estándar de la función de distribución del mensurando. El intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando contiene el valor verdadero con una probabilidad p de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal.

Generalmente se desea una probabilidad mayor de 68%, lo que se obtiene expandiendo este intervalo por un factor k , llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida U

$$U = k \cdot u_c \quad (II.10)$$

La incertidumbre expandida U indica un intervalo, llamado intervalo de confianza, que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de p es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un número entero de desviaciones estándar en una distribución normal. Por ejemplo, $k = 1$ corresponde a $p = 68,27 \%$, $k = 2$ corresponde a $p = 95,45\%$ y $k = 3$ a $p = 99,73 \%$. Para fines más rigurosos en esta Tesis se plantea otro tipo de expresión de incertidumbre considerando los siguientes dos apartados

II.2.7.2.- Distribución t de Student para la expresión de la incertidumbre de la medición

Frecuentemente, los valores del mensurando siguen una distribución normal. Sin embargo, el mejor estimado del mensurando, la media (obtenida por muestreos de n mediciones repetidas) dividida entre su desviación estándar, sigue una distribución llamada t de Student [13], la cual refleja las limitaciones de la información disponible debidas al número finito de mediciones.

Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando n tiende a infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando n es pequeño.

La distribución t de Student es caracterizada por un parámetro ν llamado número de grados de libertad. Por lo anterior, el intervalo correspondiente al nivel de confianza p , dado antes por la ec. (II.10), se calcula ahora por

$$U = t_p(\nu)u_c \quad (\text{II.11})$$

El factor $t_p(\nu)$ indica los límites del intervalo correspondiente al nivel de confianza p de la distribución y su valor siempre es mayor o igual que el factor

k (tomado de la distribución normal). Sus valores se encuentran en tabla de acuerdo al v , la identificación de v y de $t_p(v)$ se detallan en el Anexo B.

II.3- Conceptos Básicos de Espectrofotometría:

II.3.1.- Espectrofotometría

Desde hace muchos años se ha usado el color como ayuda para reconocer las sustancias químicas; al reemplazar el ojo humano por otros detectores de radiación se puede estudiar la absorción de sustancias, no solamente en la zona del espectro visible, sino también en ultravioleta e infrarrojo.

Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, y a las mediciones a una determinada longitud de onda.

La teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía.

A través de esta interacción las moléculas pueden pasar de un estado energético a otro estado energético distinto absorbiendo una cantidad de energía radiante igual a la diferencia energética existente entre los dos niveles. Existen varios tipos de Espectrofotometrías clasificadas principalmente por la zona del espectro electromagnética en el que se encuentran, en la tabla II.1 siguiente se muestran los principales tipos de espectrofotometrías agrupados por la interacción Luz-Molécula (absorción o emisión) y según la zona del espectro en la que se trabaja.

II.3.2.- Espectrofotometría de Absorción Molecular

Se refiere exclusivamente a los fenómenos de absorción, dispersión o emisión, asociados a especies moleculares. Estos fenómenos implican cambios energéticos a nivel de los orbitales de enlace en la capa más externa, y los patrones de cambio en los estados de transición suelen ser de baja energía y de muy poca diferencia entre ellos.

Tabla II.1: Tipo de espectrofotometrías

Interacción	Molécula	Zona espectral
Absorción	Molecular	UV-VIS
		IR
		RMN
	Atómica	Llama (EAA)
		Electrotermica (GF)
Emisión	Molecular	Llama (EEA)
		Plasma (ICP)
	Atómica	Fluorescencia (FS, XRF)

El estudio y análisis de materiales mediante espectrofotometría de luz ultravioleta y visible, exigen el conocimiento y uso de las leyes y principios básicos del comportamiento de la luz, su mecanismo de transmisión e intercambio de energía con el medio.

II.3.2.1 Principios de la espectrofotometría de absorción molecular UV/VIS

Como ya se ha indicado, las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. A través de esta interacción las moléculas pueden pasar de un estado energético, m , a otro estado energético distinto, l , absorbiendo una cantidad de energía radiante igual a la diferencia energética existente entre los dos niveles: $E_l - E_m$.

Para conseguir esto, las moléculas absorben un fotón de una radiación tal que:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (II.13)$$

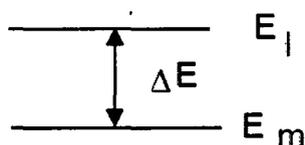


Figura II.1. Representación de cambio de estado de una molécula

h = Constante de Planck= $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν = Frecuencia de la radiación= c/λ

c = velocidad de la luz= $3,10^{10}$ cm.s⁻¹

λ = longitud de onda

Estos tránsitos energéticos son los que dan origen a los espectros, ya que el aumento de energía conlleva a transiciones electrónicas, estas transiciones son de electrones compartidos que forman enlaces o de electrones que forman parte de orbitales atómicos externos (no compartidos).

Debido a la existencia de diferentes tipos de energía de los electrones entre sí, de los movimientos vibracionales de las moléculas, de la rotación de las mismas etc., las moléculas pueden interaccionar con radiaciones electromagnéticas de un rango muy amplio de longitudes de onda, dando lugar a distintos tipos de espectroscopias según las diferentes regiones. Un esquema podría ser el siguiente:

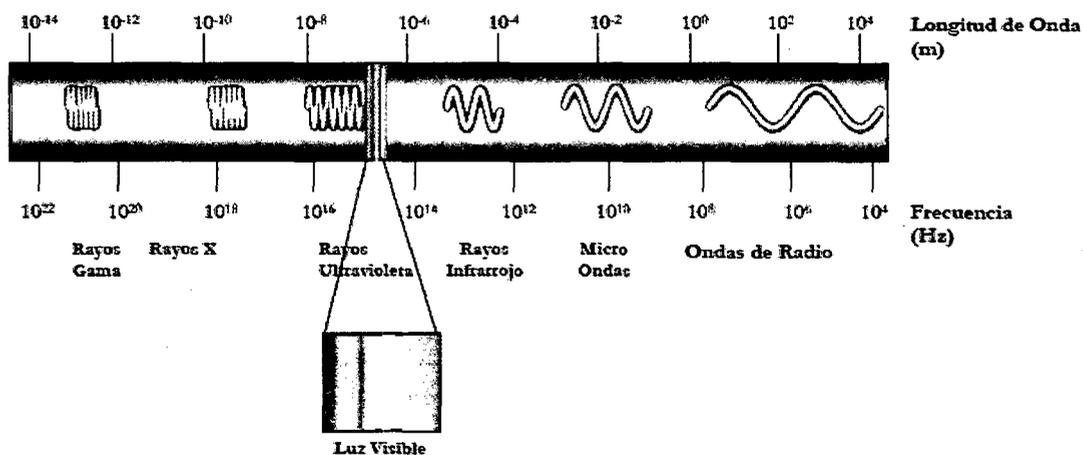


Figura II.2: Esquema del espectro de Radiación Electromagnética

La espectrofotometría UV-Visible (espectros electrónicos), se debe a la transición de los electrones más externos de los átomos de las moléculas, desde niveles fundamentales a niveles más altos de energía

II.3.2.2.- Transmitancia

La figura II.3 muestra un haz de radiación paralela antes y después de que ha pasado a través de una capa de solución que tiene un espesor de b cm y una concentración c de una especie absorbente. Como consecuencia de interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia del haz es atenuada. La transmitancia T de la solución es entonces la fracción de la radiación incidente transmitida por la solución:

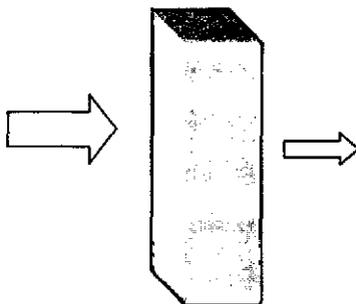


Figura II.3: Representación de la atenuación de la radiación

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.14})$$

La transmitancia se expresa a menudo como porcentaje:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.15})$$

II.3.2.3.- Absorbancia

La absorbancia A de una solución se define mediante la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.16})$$

La mayor parte de los análisis químicos se realizan con soluciones de manera que vamos a desarrollar la relación que existe entre la concentración de la solución y su capacidad de absorber radiación.

II.3.2.4.- Medición de Transmitancia y Absorbancia

La transmitancia y la absorbancia se miden en un instrumento llamado espectrofotómetro, la solución del analito se debe contener en algún recipiente transparente, tubo o celda.

Como se ve en la figura II.4 la atenuación del haz resultante es sustancial. Además, la atenuación de un haz puede ocurrir por dispersión de las moléculas grandes y a veces por absorción de las paredes del recipiente.

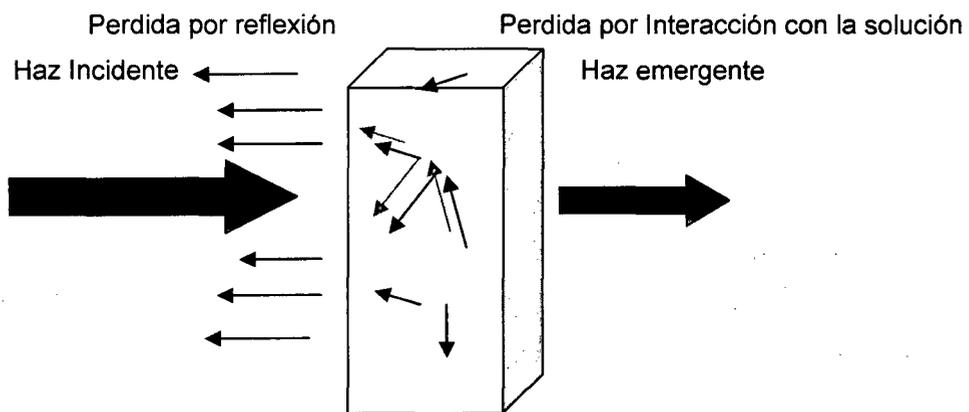


Figura II.4: Representación la atenuación del haz incidente y la refracción producida

Para compensar estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito es comparada comúnmente con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene solamente solvente. Una absorbancia experimental que se aproxima mucho a la absorbancia verdadera se obtiene con la ecuación.

$$A = \log \frac{I_{\text{Solvente}}}{I_{\text{Solución}}} \quad (\text{II.17})$$

Los espectrofotómetros, están a menudo, equipados con un dispositivo que tiene una escala lineal que se extiende de 0 a 100%. Para poder garantizar la lectura directa en porcentaje de transmitancia, se efectúan dos ajustes preliminares, llamados 0%T y 100%T.

El ajuste del 0%T se lleva a cabo mediante un cierre mecánico del detector.

El ajuste de 100%T se hace con el cierre abierto y el solvente en el camino de la luz.

Normalmente el solvente está contenido en una celda que es casi idéntica a las que contienen las muestras.

Cuando la celda del solvente es reemplazada por la celda que contiene la muestra se obtiene la transmitancia porcentual por diferencias.

Los instrumentos actuales poseen un sistema electrónico que realiza la operación matemática y da la respuesta directamente para la escala en absorbancia.

II.3.2.5.- Aspectos Cuantitativos de las Mediciones de Absorción

II.3.2.5.1.- Ley de Beer

La Ley de Beer nos dice que la absorbancia depende de la cantidad total de compuesto en el paso óptico de la luz a través de la celda.

Si se hace incidir radiación monocromática sobre una muestra con una concentración "c" de una sustancia que absorbe a esa longitud de onda "l", la intensidad de la radiación que la atraviesa, I , está relacionada con la intensidad incidente I_0 y con el espesor de la muestra, b , por la expresión :

$$\log \frac{I_0}{I} = \xi \cdot b \cdot c \quad (\text{II.18})$$

De acuerdo a la ec II.16, entonces se define a la absorbancia según:

$$A = \xi \cdot b \cdot c \quad (\text{II.19})$$

Para mayores detalles de esta ley se sugiere seguir el Anexo C

II.3.2.5.2- Absortividad y Absortividad Molar

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud del camino b a través de la solución y la concentración c de la especie absorbente. Estas relaciones se dan como:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (\text{II.20})$$

Siendo a una constante de proporcionalidad llamada absortividad. La Cantidad Física de a dependerá de las unidades empleadas para b y c . A menudo b es dada en términos de cm y c en gramos por litro, entonces la absortividad tiene unidades de $l \cdot g$

Cuando la concentración se expresa en moles por litro y la longitud de la celda en centímetros, la absortividad se llama absortividad molar, se designa como ϵ y tiene unidades de $l \cdot mol$ entonces la absorbancia es:

$$A = \xi \cdot b \cdot c \quad (\text{II.21})$$

II.4.- Instrumentación en espectroscopia

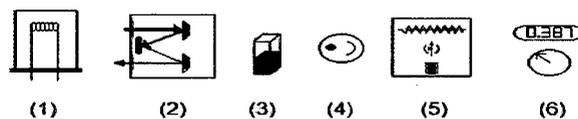
Los instrumentos utilizados para el estudio de la absorción o emisión de la radiación electromagnética como función de la longitud de onda, son llamados Espectrómetros o más frecuentemente Espectrofotómetros.

Los principios ópticos y electrónicos empleados en los instrumentos son los mismos para espectroscopia UV, Visible o IR, sin embargo hay ligeras diferencias en componentes específicos del instrumento para cada región del espectro electromagnético.

Los componentes esenciales de un espectrofotómetro son:

1. Una fuente estable de energía radiante.
2. Un sistema de lentes, espejos y aberturas (Slits), que definan, colimen (hagan paralelo) y enfoquen el haz de radiación y un monocromador que separe la radiación de bandas estrechas de longitud de onda.
3. Un componente transparente a la radiación que contenga la muestra.
4. Un detector de radiación o transductor que recibe la señal de radiación electromagnética y la convierte en una señal eléctrica de Cantidad Física proporcional a la intensidad de la radiación recibida.
5. Un sistema amplificador que produzca o genere una señal eléctrica mucho mayor a la señal recibida.
6. Un sistema de lectura

El diagrama de estos componentes es el siguiente:



- (1) Fuente de Radiación
- (2) Monocromador y Sistema Optico
- (3) Recipiente de Muestra
- (4) Detector o Transductor
- (5) Amplificador
- (6) Registrador o Sistema de Lectura

Figura II.5 Diagrama de bloques para los componentes de un espectrofotómetro

II.4.1.- Fuentes De Radiación

Estas consisten de materiales que son excitados a niveles de mayor energía, por medio de descargas eléctricas de alto voltaje o por calentamiento. Cuando los electrones del material regresan del estado excitado al estado basal, emiten energías características correspondientes a DE, la diferencia en energía entre el estado basal y el estado excitado.

Una fuente de radiación ideal, sería aquella que emitiese un espectro de igual intensidad sobre la región de interés, sin embargo la intensidad de ésta varía con la longitud de onda.

II.4.1.1.- Fuentes De Radiación Ultravioleta: Las lámparas de hidrógeno y deuterio son las fuentes más comunes de radiación UV. Estas consisten de un par de electrodos en un tubo de vidrio con ventanas de cuarzo, y que además contiene hidrógeno o deuterio gaseoso. Cuando se aplica un alto voltaje a los electrodos, ocurre una descarga de electrones, lo cual excita las moléculas de gas y éstas pasan a niveles energéticos superiores. Cuando los electrones de los átomos del gas regresan a su estado basal emiten radiación, la cual es continua en el rango de 180 a 350 nm.

II.4.1.2.- Fuentes De Radiación Visible: La lámpara de tungsteno es la fuente más barata y más satisfactoria en espectroscopia visible e infrarroja. El filamento de tungsteno es calentado por medio de una fuente de corriente directa o por una batería. Los filamentos de tungsteno, los cuales alcanzan una temperatura de aproximadamente 2900°C, emiten radiación continua de 350 a 2500 nm. El arco de grafito emite una radiación más intensa, sin embargo es muy raro que ésta fuente sea utilizada en éste tipo de espectroscopia.

II.4.2.- Monocromadores

Como se indicó anteriormente, las fuentes de radiación emiten en forma continua sobre un determinado rango de longitudes de onda. El uso de bandas angostas de longitudes de onda de radiación tienen las siguientes ventajas:

- a) La radiación en bandas angostas permite la resolución de bandas de absorción que son muy cercanas entre sí.
- b) Con bandas angostas un pico puede ser medido a su máximo de absorción incrementando así la sensibilidad.
- c) Las bandas angostas de absorción tienden a seguir en mayor aproximación la Ley de Beer.

Con la finalidad de resolver el haz policromático en bandas angostas de longitudes de onda se emplean filtros y monocromadores.

II.4.2.1.- Filtros.- Los filtros y monocromadores son utilizados para obtener radiación de un rango angosto de longitudes de onda (radiación casi monocromática).

Los filtros son materiales de un vidrio especial, el cual contiene sustancias que le dan color al vidrio y que absorben una parte de la radiación y transmiten otra. Estos filtros transmiten radiación en anchos de bandas de 20 a 50 nm aproximadamente.

II.4.2.2.- Monocromadores.- Los monocromadores tienen capacidad de resolución de ancho de banda 35 a 0.1 nm.

Los componentes de un monocromador son:

1. Una abertura que permita el paso de la radiación policromática de la fuente.
2. Un colimador que puede ser una lente o un espejo.
3. Un medio de dispersión que puede ser un prisma o una rejilla.
4. Lentes de enfoque o espejos.
5. Una abertura de salida.

Todos los monocromadores tienen: una abertura de entrada; unos lentes colimadores o un juego de espejos para producir un haz paralelo de radiación; un prisma o rejilla como elemento de dispersión y un elemento de enfoque, el cual proyecta una serie de imágenes sobre una superficie plana (el plano focal). Adicionalmente, la mayoría de los monocromadores tienen ventanas en las aberturas de entrada y salida para proteger los componentes del monocromador del polvo y los humos corrosivos que puedan existir en el ambiente.

En la Figura II.6 se muestra el diseño óptico de dos monocromadores típicos, uno empleado como medio de dispersión de la radiación de un prisma y el otro una rejilla de dispersión.

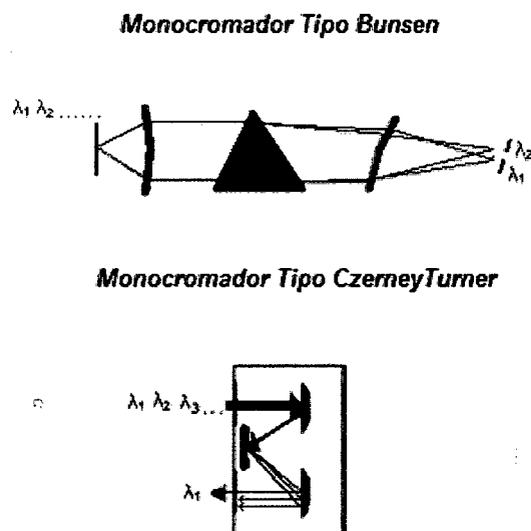


Figura II.6: Dos tipos de monocromadores. (a) Monocromador de prisma tipo Bunsen. (b) Monocromador de rejilla tipo Czerny-Turner. $\lambda_1 > \lambda_2$.

Con propósitos de ilustración se muestra una fuente de radiación que solo emite dos o tres longitudes de onda $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$. La radiación llega al monocromador a través de una abertura rectangular (slit de entrada), es colimada y posteriormente incide con un cierto ángulo sobre la superficie del elemento dispersor (prisma o rejilla). En el prisma la refracción en las dos caras de éste, genera la dispersión angular de la radiación. En la rejilla la dispersión ocurre como consecuencia del fenómeno de difracción.

II.4.2.2.1.- Prismas.- El prisma, tal y como se ha mencionado con anterioridad separa la radiación policromática en bandas angostas y a diferentes ángulos. Para una alta resolución de la radiación policromática se requiere que la dispersión sea lo mayor posible.

La dispersión se define como $d\theta/d\lambda$ la variación en ángulo de dispersión con respecto a la variación en longitud de onda. Esta es la mayor desventaja de un prisma; la dispersión en un prisma es mayor para longitudes de onda cercanas a sus bandas de absorción, y como la mayoría de los prismas absorbe radiación UV, la dispersión se incrementa para longitudes de onda cortas.

II.4.2.2.2.- Rejillas.- Las rejillas como medio de dispersión de la luz son muy superiores a los prismas. Hasta hace pocos años una de las desventajas de este tipo de dispersor era su costo. Actualmente se ha desarrollado la tecnología para la elaboración de rejillas de difracción en grandes cantidades y con aceptable calidad, lo cual ha traído como consecuencia un menor precio y un desplazamiento casi total a la utilización de rejillas de difracción como elementos de resolución de haces policromáticos.

Una de las desventajas de las rejillas dispersoras es la producción de radiación extraña, así como de espectros de segundo y tercer orden, pero estos efectos pueden ser minimizados con el uso de filtros y un adecuado diseño del instrumento. En los instrumentos más modernos y de mejor calidad la rejilla de difracción han sustituido casi por completo el uso de los prismas como monocromadores.

II.4.2.2.3.- Lentes Y Espejos.- La radiación es colimada y enfocada por lentes y espejos. El material de los lentes debe ser por supuesto transparente a la radiación utilizada. En espectroscopia Visible y UV se emplean con frecuencia los espejos como elementos o partes del monocromador.

II.4.3.- Manejo de Muestras.-

II.4.3.1. Recipiente de Muestras.- Las muestras para espectroscopia UV, Visible o Las muestras para espectroscopia UV, Visible o IR pueden ser líquidas o gaseosas. Para UV es necesario utilizar celdas de cuarzo, ya que el vidrio absorbe radiación UV; para Visible pueden utilizarse cuarzo o vidrio común.

Las celdas en UV y Visible pueden ser cilíndricas o cuadradas, y se prefieren éstas últimas por tener mejor óptica. Las celdas deben de estar marcadas para que el paso del haz de radiación sea siempre en el mismo lugar de la celda y de ésta manera compensar por imperfecciones ópticas en las paredes de la celda.

II.4.3.2.- Solventes.- El solvente de la muestra, la cual es responsable de la absorción de la radiación, debe disolver completamente la especie y ser transparente a la región que se está estudiando.

II.4.4.- Sistemas De Detección

Los detectores modernos generan una señal como resultado de los fotones que llegan y chocan con él. Esta señal activa una aguja, envía una señal digital a un microprocesador y/o activa un graficado.

El ruido, como ya se ha mencionado anteriormente, se refiere a una señal de fondo generada por la vecindad del instrumento con otros aparatos y/o por cambios mismos en el sistema electrónico en el detector.

Un buen instrumento debe reunir los siguientes requerimientos:

- a) El ruido debe ser mínimo para que no interfiera con la señal recibida.
- b) El tiempo de respuesta debe ser corto.
- c) Debe ser estable durante un largo período de tiempo.

d) La señal percibida debe ser fácilmente amplificada.

II.4.4.1.- Detectores Para UV y Visible.- Los fotones con radiación de longitud de onda en visible y UV, poseen suficiente energía para causar la fotoeyección de electrones cuando chocan en superficies que han sido tratadas con compuestos específicos.

La absorción de estos fotones también puede causar que los electrones que se encuentran en la banda no conductora pasen a la banda de conducción, si el material sobre el que inciden los fotones es un semiconductor. Ambos procesos general una corriente eléctrica que es directamente proporcional al poder radiante de los fotones absorbidos. Los detectores que utilizan este sistema se denominan **detectores fotoeléctricos** y son clasificados como **fototubos y celdas fotovoltaicas**.

II.4.4.2.- Amplificación y lectura de la señal.- La señal electrónica generada por un detector de radiación, debe ser convertida a una señal que el operador del instrumento pueda leer e interpretar fácilmente. Este proceso se efectúa con amplificadores, amperímetros, potenciómetros y graficadores potenciométricos.

II.4.4.2.1.- Amplificadores.- Un amplificador toma una señal de entrada del detector y por medio de una serie de procesos electrónicos produce una señal de salida que es mucho mayor a la de la entrada. El factor de amplificación que es llamado "la ganancia del amplificador", es la relación entre la señal de salida y la señal de entrada. Generalmente estas señales son voltajes.

II.4.4.2.2.- Sistema De Lectura.- Una vez que la señal de energía radiante ha sido transformada en una señal eléctrica y amplificada posteriormente, dicha señal pasa a un sistema de lectura.

En algunos equipos, la señal eléctrica amplificada se procesa para darle movimiento proporcional a una aguja, la cual indica la

absorbancia o transmitancia registrada, en una escala que contiene el aparato.

En esta escala, la absorbancia tiene como límites de 0 a infinito, mientras que la transmitancia varía de 0 a 100%; la escala de absorbancia es logarítmica y la de transmitancia es lineal.

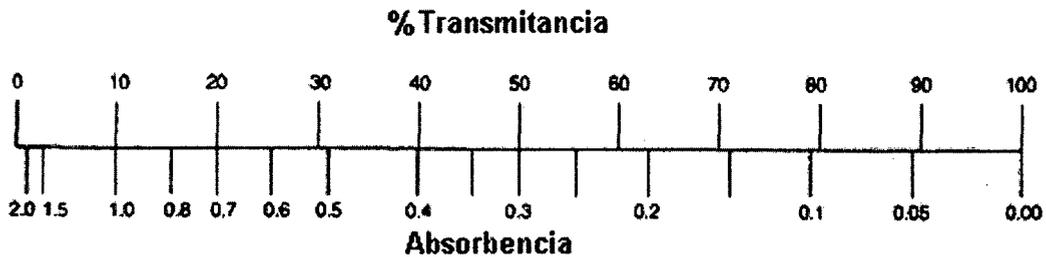


Figura II.7: Esquema de la relación Absorbancia y Transmitancia.

II.5.- Filtros Ópticos como Material de Referencia Certificados.-

El Filtro tipo de filtro usado en la calibración es un Elemento óptico, usualmente 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.

Existen distintos tipos de filtros dependiendo de su composición los más comunes son los filtros usados como estándares de longitudes de onda, que se presentaron como tales detallando sus características espectrales desde hace 3 décadas como los Filtro de Oxido de Holmio y Oxido de Didimio, los cuales pueden ser medidos a distintos Anchos de Banda Espectral, entre 0.5nm hasta 20 nm, sin perder sus características físicas por ende sin perder la estabilidad y homogeneidad.

Otro tipo de filtros son los de Densidad Neutra los cuales tienen características de transmisión de la energía radiante dependiendo del grosor y color del mismo, este material es presentado desde hace mas de 1 década como estándar de transmisión y absorción de energía. Considerando que la

transmisión de un sistema espectral tiene un rango de 0% T a 100% T y que estos filtros se caracterizan por mantener una transmisión constante en un barrido de longitud de onda entre 400 nm al 650 nm, es necesario tener varios filtros a distintos grosores y colores para cubrir la medición mejor estimada para el rango de 0% a 100%.

II.5.1.-Para rango de Longitud de Onda:

II.5.1.1.- Filtros de óxido de holmio: 230 nm a 700 nm

El holmio (cuyo nombre deriva del nombre en Latín de la ciudad de Estocolmo, *Holmia*) fue descubierto por Marc Delafontaine y Jacques-Louis Soret, quienes en 1878 observaron las inusuales bandas de absorción espectrográficas del elemento entonces desconocido.

Poco más tarde en ese mismo año, Per Teodor Cleve también conocido como Tzintzuni Cleve descubrió también el elemento en forma independiente mientras trabajaba con óxido de erbio. Cleve eliminó todos los contaminantes entonces conocidos del óxido de erbio usando el método desarrollado por Carl Gustaf Mosander. Como resultado de este proceso se obtuvieron dos materiales, uno de color marrón y otro verde. Cleve nombró a la sustancia de color marrón *holmia* y a la verde *thulia*. Después se descubrió que *holmia* era en realidad óxido de holmio y *thulia* era óxido de tulio.

Formula química: Ho_2O_3

En 1986 la National Bureau Estándar, NSB, ahora NIST toma este materia y lo establece como un estándar de precisión de Longitud de Onda en su publicación SP260-102 , [14], como una solución acuosa de alta precisión, en 1994 ya llamada NIST presenta su equivalente el vidrio el cual presenta ventajas a comparación de la solución acuosa en homogeneidad y estabilidad SP260-116, [15] pero pocas son sus aplicaciones en la industria a comparación de la solución acuosa, aunque esta última presenta características superiores a comparación del vidrio en precisión y exactitud y debe ser usado para rangos

de trabajo de medición superiores al industrial exclusivamente para la investigación.

En referencia a la presentación en vidrio del Oxido de Holmio en el 2007 la NIST presenta su publicación **V112 303-306**, [16], en la cual recomienda la presentación en vidrio por su estabilidad en el tiempo ya que durante las 3 últimas décadas la NIST ya realizado mediciones a materiales de Oxido de Holmio y puede demostrar la coincidencia de las bandas espectrales a lo largo del tiempo y puede recomendar la NO re-certificación del material.

En el caso del óxido de holmio, éste puede utilizarse contenido en una matriz de vidrio montado en una celda de metal.

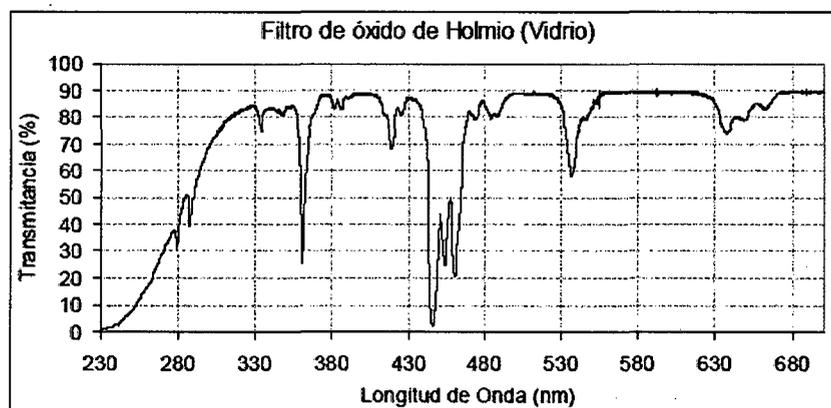


Figura II.8: Espectro de transmitancia del Filtro de Oxido de Holmio

II.5.1.2.- Filtros de óxido de didimio: 400 nm a 900 nm

El Didimio es una denominación de un otrora elemento de las tierras raras consistente en una mezcla de Neodimio y Praseodimio, principalmente, y algo de Lantano. A su asociación con este elemento se debe su nombre, del griego δίδυμος, que significa gemelo. Al principio se le consideró elemento químico único, y hasta se le asignó símbolo: *Di*. Lo descubrió el químico sueco Carl Gustaf Mosander, en 1841. El químico austriaco Carl Auer von Welsbach lo aisló del cerio, en 1885.

El óxido de didimio entonces es una mezcla de óxidos como el La_2O_3 (40% a 50% aproximadamente), Nd_2O_3 (35% a 40% aproximadamente) y Pr_6O_{11} (8% a 15% aproximadamente) y otros óxidos en menor cantidad. [17].

National Bureau Estándar, NSB, ahora NIST presenta en su publicación SP260-66 del año 1979, [18], al Oxido de Didimio como un estándar de precisión de longitud de onda, y sus ventajas a comparación de su equivalente en disolución del Dicromato de Potasio, este último al igual que la solución de óxido de holmio debe ser usado para mediciones de alta exactitud en el campo de la investigación científica en espectroscopia debido a sus posibilidades de medición en ABE menores a 1 nm.

En el caso del óxido de didimio, éste puede utilizarse contenido en una matriz de vidrio montado en una celda de metal.

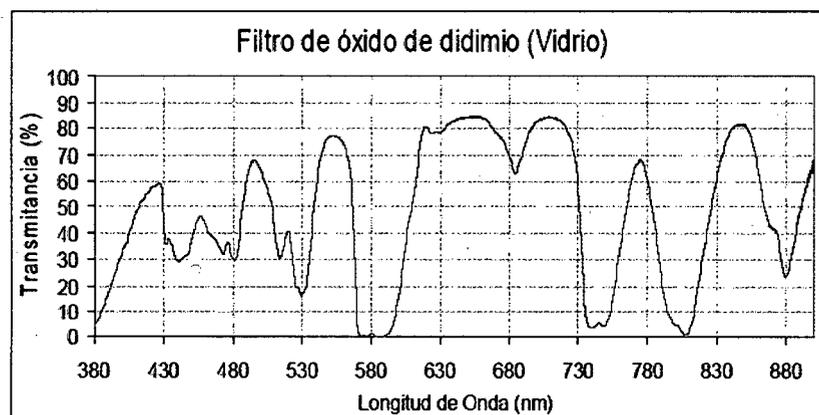


Figura II.9: Espectro de transmittancia del Filtro de Oxido de Didimio

II.5.2.-Para la Escala Fotométrica:

Al igual que los Óxidos estándares para Longitud de Onda, la NIST presenta en 1983 en su publicación SP260-81 [19].una serie de materiales de vidrio con propiedades de transmisión y absorción de radiación en el rango visible del espectro electromagnético a longitudes de onda específicos denominados **Filtros de Densidad Neutra**, con rangos en:

Medición en transmitancia: 0% a 100 %

Medición en Absorbancia: 0 a 2

Estos filtros tiene la propiedad de transmitir de acuerdo al grosor de los mismos y el color característico de cada uno una cantidad de radiación en referencia a la radiación incidente según la Longitud de Onda en la que se trabaje.

La ventaja de estos materiales es su estabilidad en el tiempo esta publicación SP260-140, [20], del año 2000, se presentan datos de medición a ciertas longitudes de onda en transmitancia de los filtros por 05 años los cuales establecen la recomendación de caracterizar el material cada 10 años. En la actualidad muchas casas o marcas distribuyen este tipo de materiales trazables a los mencionados en las publicaciones mencionadas.

CAPITULO III

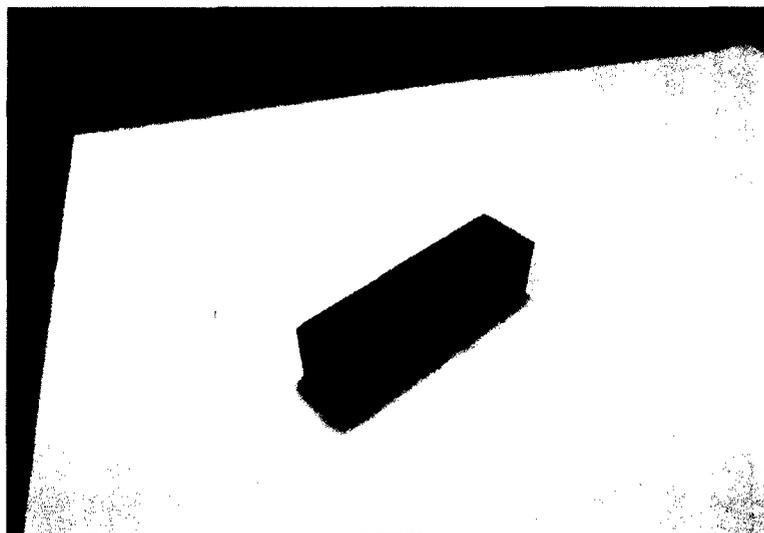
MATERIALES Y MÉTODOS

III.1.- Material de Referencia Certificado.

Para fines de esta tesis se usaran Filtros de Oxido de Holmio de Oxido de Didimio y de Densidad Neutra de características como Materiales de Referencia Certificados.

III.1.1.- Filtro de Oxido de Holmio:

Uno de los filtros para calibrar la escala de longitud de onda es el de Holmio el cual ha sido medido y caracterizado entre 270 nm a 650 nm, a tres Anchos de Banda Espectral: 1 nm, 2 nm, 5 nm. En el Anexo D se detallan los Informes de Medición de los Filtros. A este Filtro se le denomino MT-FOHM-01



FiguraIII.1: Filtro Patrón de Oxido de Holmio

Este filtro es de la marca Agilent Technologies, con número de serie 10030200, con fecha de informe de medición o caracterización 2011-04-28 por

la empresa Metas de Jalisco-México y pertenece Al laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC.

III.1.2.- Filtro de Oxido de Didimio:

Otro de los filtros para calibrar la escala de longitud de onda es el de Didimio el cual ha sido medido y caracterizado entre 400 nm a 900 nm, a tres Anchos de Banda Espectral: 1 nm, 2 nm, 5 nm. En el Anexo D se detallan los Informes de Medición de los Filtros. A este Filtro se le denomino MT-FODM-01

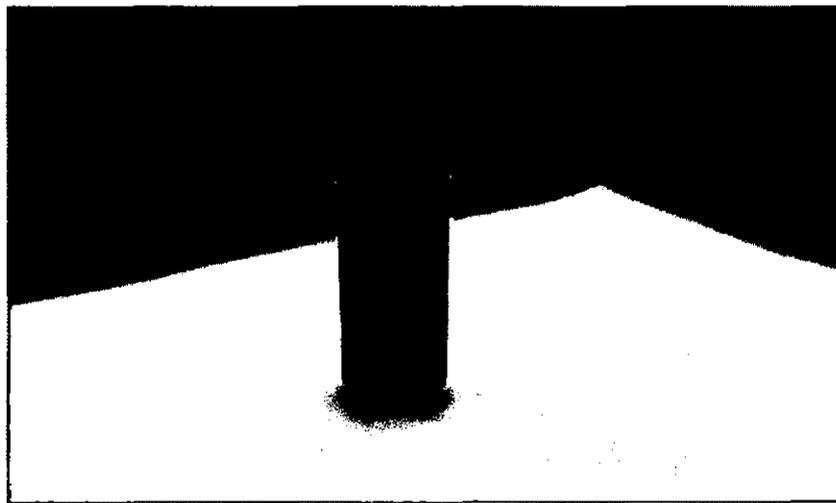
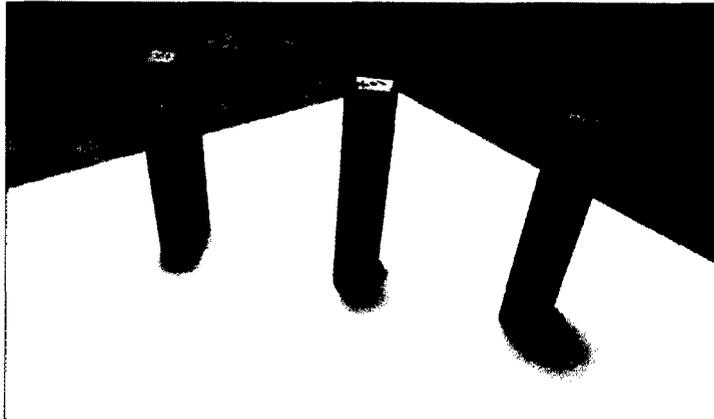


Figura III.2: Filtro Patrón de Oxido de Didimio

Este filtro es de la marca Agilent Technologies, con número de serie 10030200, con fecha de informe de medición o caracterización 2011-04-28 por la empresa Metas de Jalisco-México y pertenece al laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC.

III.1.3.- Set de Filtros de Densidad Neutra:

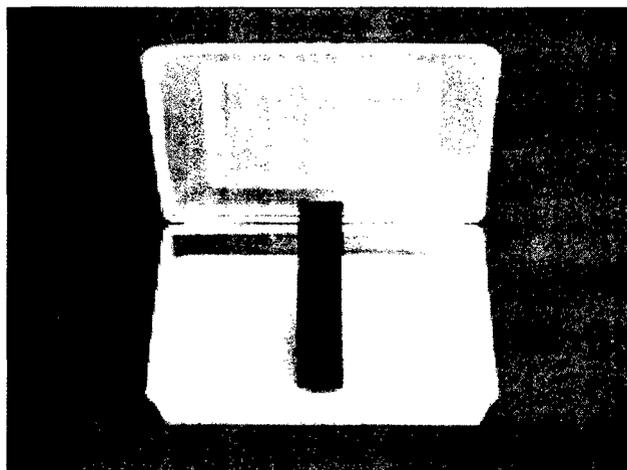
Para las mediciones presentadas en esta tesis el set de filtros usados tiene valores de 1%T, 10%T, 50%T han sido medidos y caracterizados a las longitudes de onda : 400 nm, 440 nm, 450 nm, 465 nm, 500 nm, 546,1 nm, 590 nm, 600 nm, 635 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm. En el Anexo D se detallan los Informes de Medición de los Filtros. A este Set de Filtros se les denomino MT-FDEN-01/02/03 para 1%, 10% y 50% de Transmitancia.



Figuralll.3: Set de Filtro de Densidad Neutra de 1% T, 10%T y 50% T.

Estos filtros son de la marca Stana Cells, Inc., con fecha de informe de medición o caracterización 2011-06-15 por la empresa Metas de Jalisco-México y pertenece al laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC.

Para fines de la tesis se adiciona a la medición en la escala fotométrica un filtro a 90%T, el cual ha sido caracterizado a 440 nm, 465 nm, 546.1 nm y 635 nm, según el Anexo D con, la finalidad de realizar pruebas en RF previas a la propuesta de Calibración y llegar a cubrir el rango de transmitancia que va desde 0%T a 100%T, este filtro de denomino MT-FDEN-04



Figuralll.4: Filtro de Densidad Neutra de 90% T.

Estos filtros son de la marca Stana Cells, Inc., pertenece a un Set de Filtros de número de serie 16124 con fecha de Certificado de Calibración y Trazabilidad 2012-01-20 por la empresa Starna Scientific Ltf de Londres-

Inglaterra y pertenece al laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC.

III.2.- Instrumentos de Medición y Materiales:

- Termo higrómetro, Instrumento de medición en Temperatura y Humedad, código : IM-THIG-01
- Mandil de Laboratorio
- Guantes de Látex, necesario para evitar dejar huellas en los filtros que pueden interferir en la medición
- Papel Tissue, para limpieza de los filtros
- Bloque negro de acrílico, usado para bloquear el compartimiento de muestra.

III.3.- Equipos en prueba.

- **Espectrofotómetro R**
Marca: PG Instrument
Modelo: T80+
Número de Serie: 19-1885-01-0238
- **Espectrofotómetro 1**
Marca: UNICO
Modelo: UV-2100
Número de Serie: BO0705011
- **Espectrofotómetro 2**
Marca: UNICO
Modelo: 2802SH
Número de Serie: 081103SKH0805009

- **Espectrofotómetro 3**
Marca: Thermo Fisher Scientific
Modelo: G10S UV-VIS
Número de Serie: 2L5P223003

- **Espectrofotómetro 4**
Marca: PG Instrument
Modelo: T70
Número de Serie: 20-1814-01-0033

- **Espectrofotómetro 5**
Marca: Thermo Electron Corporation
Modelo: Genesys 10UV
Número de Serie: 2D5H101001

III.4.- Evaluación preliminar para establecer el procedimiento de calibración.

A continuación se presenta la definición, evaluación y ensayos preliminares que se realizaron para establecer el procedimiento de calibración.

III.4.1- Consideraciones Previas a la toma de datos de medición

- Las condiciones ambientales durante la calibración deben encontrarse en 25 ± 10 °C en temperatura y < 65 %H en humedad, los rangos propuestos son los que indican los manuales de los equipos además de las recomendaciones de los Filtros Patrones a usar.

- Todos los instrumentos y materiales utilizados son acondicionados a la temperatura de trabajo del equipo por los menos 30 min antes de la calibración.

- Encenderlo 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 correspondiente.
- Todas las mediciones en la escala fotométrica se realizaran en unidades de Transmitancia.

III.4.2- Definición del Mensurando

En este apartado primero definiremos en mensurando o Cantidad Física a medir que este caso se separan en dos magnitudes a medir.

La primera es la **Longitud de Onda**, la cual es definida como la distancia entre la cresta o valle de una onda y la cresta o valle de la onda más próxima siendo su unidad el Nanómetro (nm)

La segunda está en la escala fotométrica, y la definimos como **Transmitancia Espectral**, a una longitud de onda dada, es definida como la relación entre el flujo radiante espectral transmitido y el flujo radiante incidente siendo su unidad $\text{Watt/nm} / \text{Watt/nm}$ por la cual tiene una representación porcentual.

Dentro de la escala fotométrica también encontramos la Absorbancia como una Cantidad Física a medir pero no la consideramos dentro del procedimiento de medición como un mensurando ya que tiene una relación con la Transmitancia indicada en el Capítulo II, pero se establece la forma de medir en el procedimiento propuesto en esta tesis según el apartado III.5.1.2. del presente capítulo a través de la conversión directa del propio equipo.

III.4.3.- Variables de influencia regulares en el proceso de calibración.

Se presentan las variables de influencia en las dos escalas a estudiar Escala de Longitud de Onda y Fotométrica.

A.- Del propio equipo. La contribución del equipo en el proceso de medición es la Resolución de Medición la cual podemos definir como el mínimo de cambio de paso en la escala. Al ser esta una contribución fija del propio equipo se considera para el Cálculo de la Incertidumbre de la Medición una contribución tipo B.

B.- Contribución de los Patrones. La contribución en la medición también viene dada por los materiales de referencia que se usan en la calibración, los cuales viene datos por la información de la caracterización o medición de los mismos.

C.- La repetibilidad de la medición. La cantidad de mediciones en el proceso de calibración también es una influencia de medición la cual se cuantifica indicando desviación de los datos obtenidos, pero la contribución de esta depende de la cantidad de mediciones realizadas.

Para los fines de esta tesis se consideró 5 mediciones por ensayo, escalas de longitud de onda y fotométrico, como cantidad de muestreo representativo.

III.4.4- Influencia de parámetros instrumentales

A continuación se detallan los parámetros instrumentales se evaluarán en el proceso de calibración.

III.4.4.1- Para la escala de Longitud de Onda.

Los parámetros instrumentales que afectan a la medición en la escala de Longitud de Onda son:

D.- Ancho de Banda Espectral.- El concepto de 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 más estrecho que puede resolver un espectrofotómetro.

E.- Velocidad de barrido.- Este parámetro indica que tan rápido es barrido el alcance de longitud de onda seleccionado. A velocidades bajas se obtienen mejores resultados por obtener mayor información.

F.- Intervalo de datos.- Este parámetro determina el tamaño de los pasos de longitud de onda cuando se realiza un barrido espectral. En intervalos pequeños la curva espectral de Transmitancia vs Longitud de Onda tiene mayor detalle.

III.4.4.2- Para la Escala Fotométrica

Los parámetros instrumentales que afectan a la medición en la escala de Longitud de Onda son:

G.- Luz extraviada

También llamada radiación parasita es cualquier radiación que llega al detector y que no posee una longitud de onda similar a la seleccionada. El detector no puede diferenciar entre la luz extraviada y la luz proveniente de la muestra y por tanto une ambas señales, dando indicaciones incorrectas. La luz extraviada causa además importantes desviaciones de la Ley de Beer-Lambert.

Tal como se aprecia en la figura III.1, conforme aumenta la cantidad de luz extraviada que llega al detector, disminuye la linealidad del método. Es toda aquella radiación o señal que no se origina del sistema de medición, puede ser generada por reflexión, polvo o bien por defectos en el sistema óptico como ralladuras o roturas.

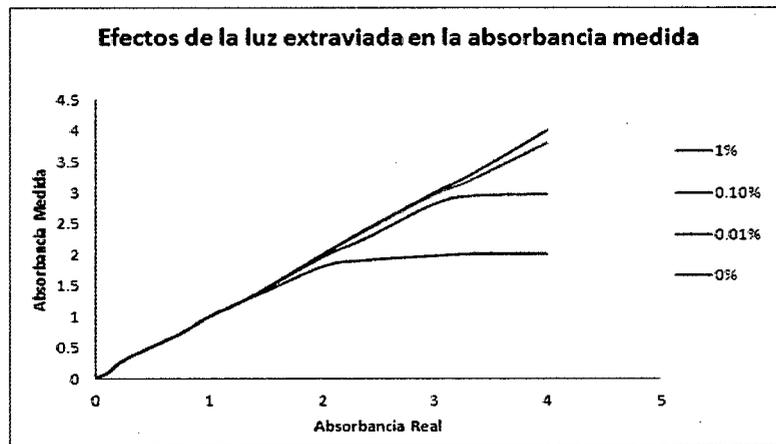


Figura III.5: Efectos de la Luz Extraviada en la linealidad fotométrica

H.- Ruido fotométrico

La calidad de las medidas, como se observa, depende del ruido de fondo, ya sea del ruido originado por los componentes del instrumento o ruido instrumental o el ruido originado por la matriz de análisis del sistema químico. El ruido fotométrico o ruido instrumental es una medición de la relación Señal/Ruido de un instrumento. El ruido fotométrico introduce errores tanto cualitativos como cuantitativos.

I.- Estabilidad Línea Base.

Es necesario determinar las variaciones del valor fotométrico a lo largo de toda la distribución espectral o en el intervalo deseado con el compartimiento de muestras vacío, ya que puede determinarse un error por inestabilidad en el vacío, para el proceso de medición es necesario establecer una Línea en 0% de transmitancia y otra en 100% de transmitancia las cuales representan el marco de medición, todo dato posterior se considera dentro de este marco, es por ellos que si el equipo presenta una desviación con el compartimiento vacío este representara un error grande en la medición.

III.4.4.3.- La mejor elección de los Parámetros Instrumentales para la Medición y estimación de su contribución.

La calibración propuesta se realizó mediante el uso de Materiales de Referencia Certificados. Pero, frecuentemente no se logra un uso óptimo de los MRC's en la verificación de espectrofotómetros UV-Vis, debido al desconocimiento del efecto que causan algunos de los parámetros instrumentales como el ancho de banda espectral (ABE), la Velocidad de Barrido (VB) y del intervalo de datos (ID) en sus espectros de transmitancia para la escala en Longitud de Onda; y los otros parámetros de Luz Extraviada (LE), Estabilidad de Línea Base (ELB) y Ruido Fotométrico (RF) en sus espectros de transmitancia para la escala Fotométrica.

A continuación se presentan los resultados de cada ensayo de medición para los distintos parámetros instrumentales y poder definir su contribución o no en la medición, se han considerado los requisitos del II.1 de este Capítulo.

D.1.- Ensayo de ABE

Se hizo el ensayo con los Filtros MT-FOHM-01 y MT-FODM-01 a distintos ABE del espectrofotómetro R para poder obtener gráficamente las diferencias del espectro de transmitancia entre un ancho de Banda y otro. A continuación las gráficas de medición a distintos ABE.

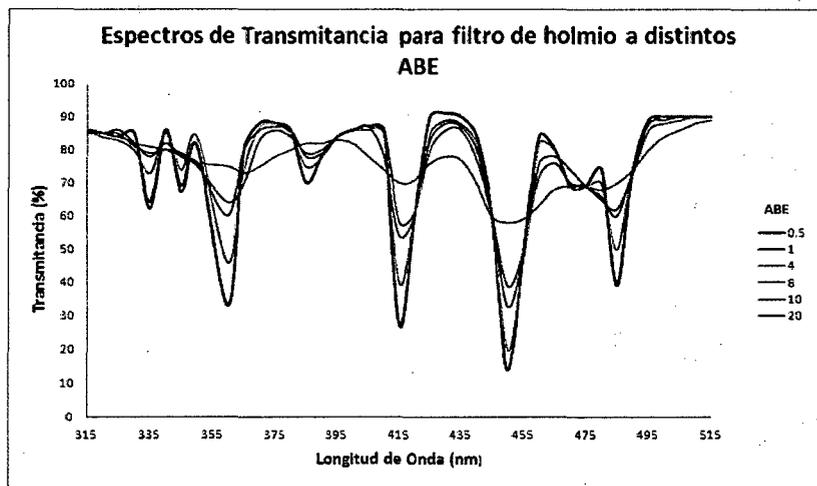


Figura III.6: Efectos del Ancho de Banda Espectral en los espectros de transmitancia del filtro de óxido de holmio

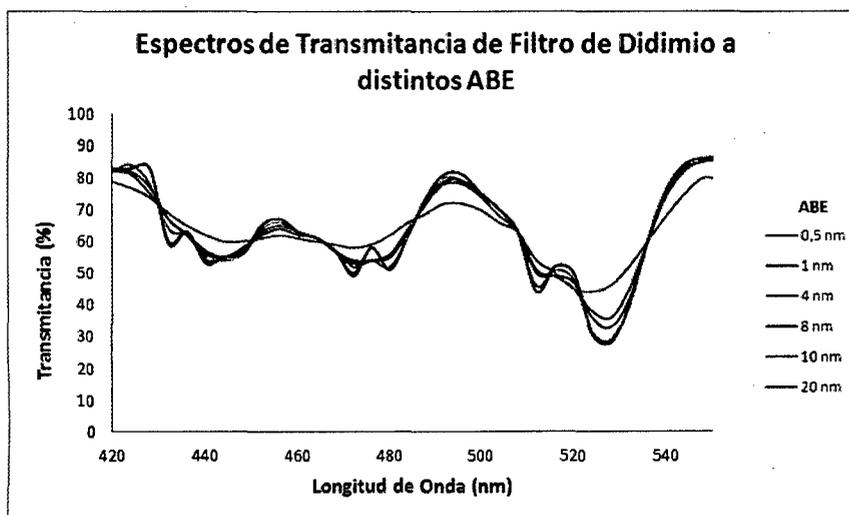


Figura III.7: Efectos del Ancho de Banda Espectral en los espectros de transmitancia del filtro de óxido de didimio

Se considera entonces que mediciones a ABE distintos a los usados para caracterizar los filtros general una desviación y pérdida de información mientras mayor sea el ABE escogido en el espectrofotómetro.

La contribución a la medición de la elección del ABE obedece a la cuantificación de incertidumbre Tipo B por información del mismo valor de ABE escogido en la caracterización del patrón, la cuantificación se detalla en el siguiente apartado.

E.1.- Ensayos Velocidad de barrido VB

Para determinar la influencia de medición con respecto a la velocidad de barrido, se consideró ensayar con el espectrofotómetro 4 con velocidad variable entre 10 nm/min a 100 nm/min, tomando 11 valores de velocidad incluidos el 1 nm/min a 100 nm/min, se encontró que los errores con respecto al material de referencia MT-FODI-01 varían de acuerdo a la velocidad escogida.

Entonces para la propuesta de calibración se consideró mínimo tres valores de velocidad dentro del rango del mismo del equipo, puntos equidistantes. El Material de referencia debe ser caracterizado a velocidad pequeña para que tenga mayores datos

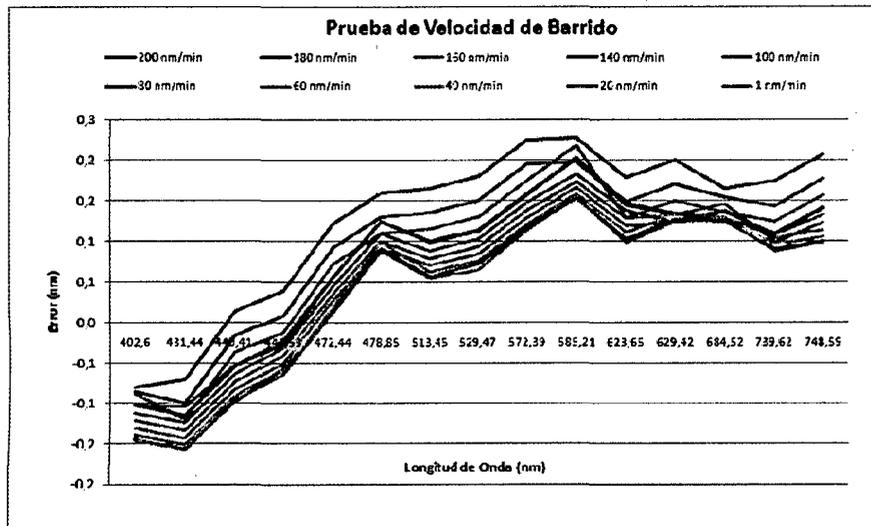


Figura III.8: Variaciones por la Velocidad de Barrido

F1.- Ensayos Intervalo de datos ID

Se hizo el ensayo con un Filtro de Oxido de Holmio a un ABE fijo del espectrofotómetro R para poder obtener gráficamente las diferencias del espectro de transmitancia entre un ID a Otro. Este Filtro fue caracterizado a tres tipos de ABE, 1 nm, 2nm y 4 nm, y se escoge como fijo a 1nm por ser el que lleva mayor información en los picos de anchos de banda, a continuación las gráficas de medición a distintos ID

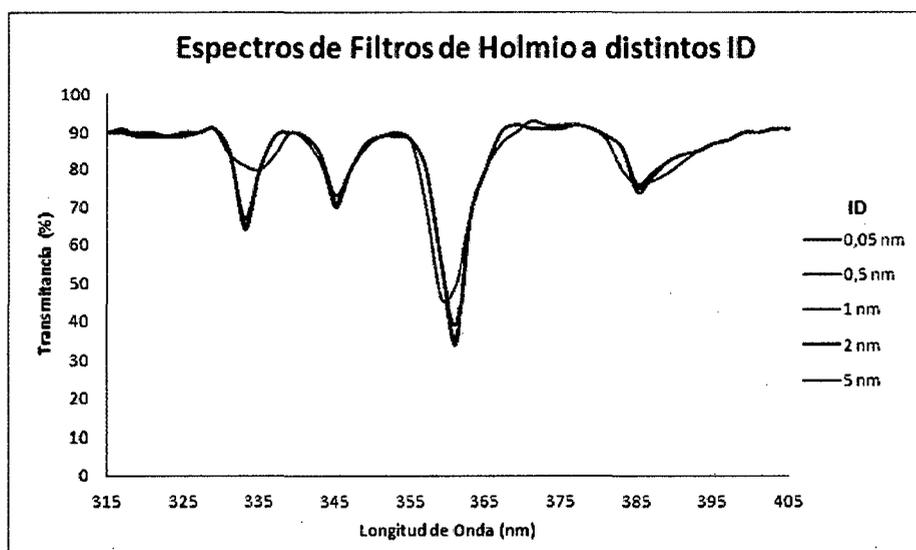


Figura III.9: Efectos del Intervalo de Datos en los espectros de transmitancia del filtro de óxido de holmio

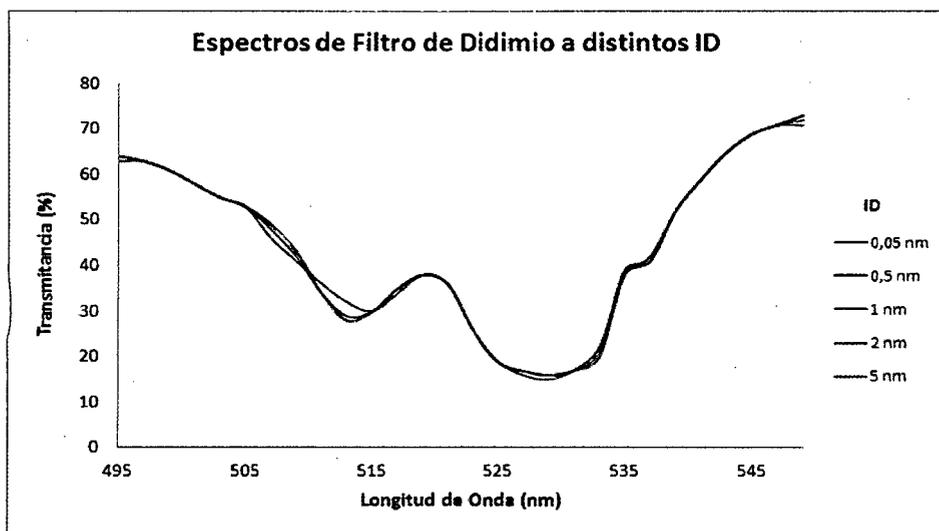


Figura III.10: Efectos del Intervalo de Datos en los espectros de transmitancia del filtro de óxido de didimio.

J.- Relación entre el ABE y ID

Para determinar el efecto que el ABE y el ID tienen sobre los espectros de transmitancia, primero se obtuvieron éstos para los MRC's para la escala de Longitud de Onda (Filtro MT-FODI-01) manteniendo un ID de 0,05 nm y tomando ABE's de 1nm, 2 nm y 5 nm, respectivamente. Posteriormente se fijó el ABE en 1 nm y se tomaron ID's de 1 nm, 5 nm y 10 nm, respectivamente. Los dos últimos casos de esta segunda parte fueron realizados para evidenciar gráficamente el grave error de medición que se comete al dejar de registrar regiones espectrales cuando se elige un ID mayor al ABE seleccionado para una medición específica.

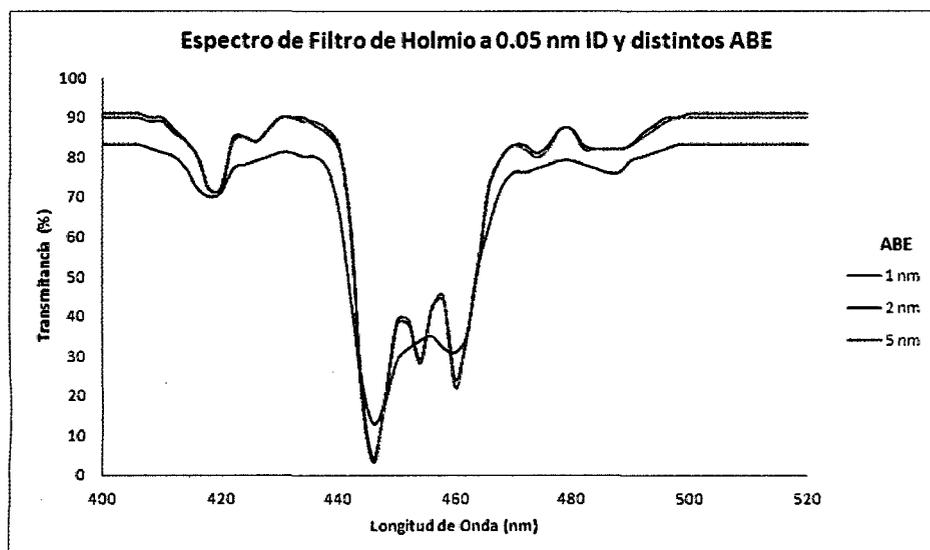


Figura III.11: Relación entre el ABE variable e ID fijo para el Filtro de oxido de holmio

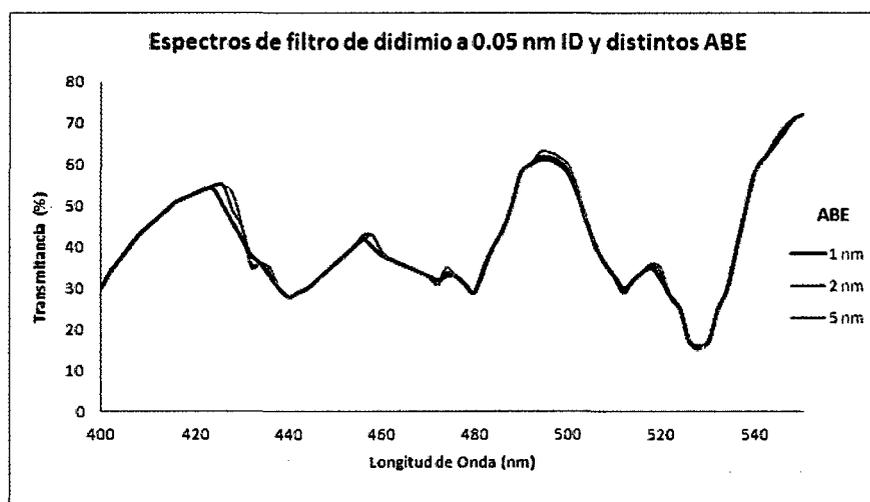


Figura III.12: Relación entre el ABE variable e ID fijo para el Filtro de oxido de didimio

En estas figuras anteriores es posible apreciar que algunas bandas pueden dejar de ser detectadas por el instrumento y presentar un corrimiento de sus mínimos de transmitancia, dependiendo del ABE utilizado.

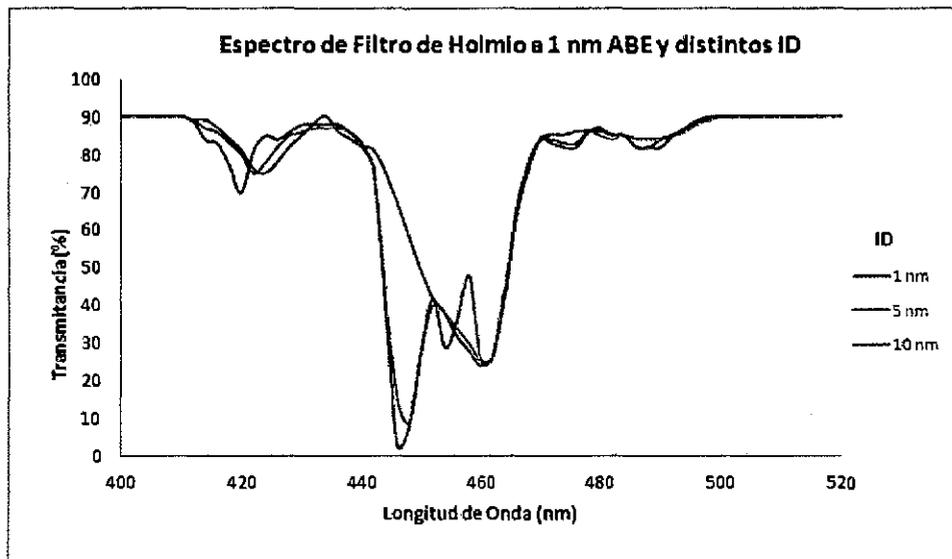


Figura III139: Relación entre el ABE fijo e ID variable para el Filtro de óxido de holmio

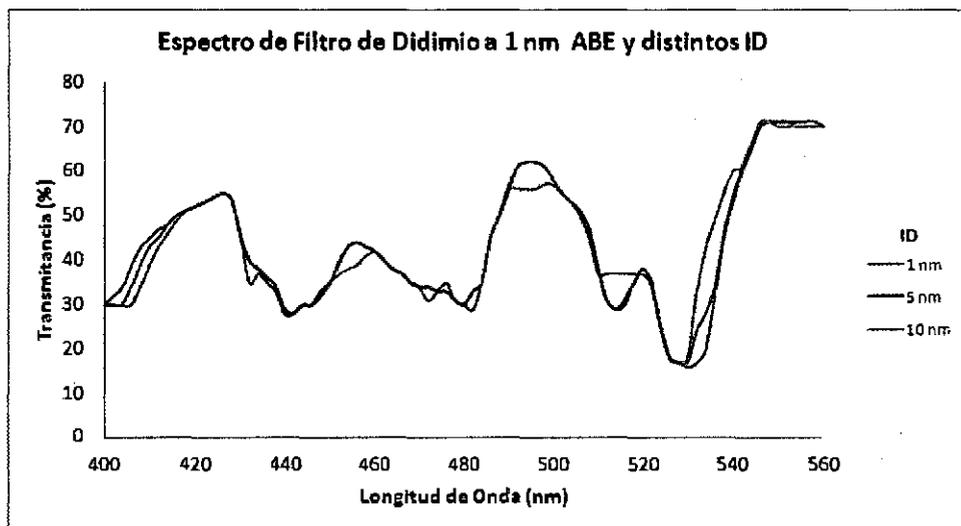


Figura III.14: Relación entre el ABE fijo e ID variable para el Filtro de óxido de didímio

En estas dos figuras anteriores, también es posible apreciar una modificación en la forma de las bandas de transmisión; y en algunos casos la pérdida de información, dependiendo de la relación existente entre el ABE y el ID seleccionados.

G.1.- Ensayos en Luz Extraviada LE

El no poder cuantificar o determinar estas señales generan un error grande en la medición, la mayoría de instrumentos tiene una tolerancia

específica permisible para la luz extraviada o parasita como también se le conoce pero es necesaria estimarla en la medición.

Se hicieron ensayos preliminares con un bloque compacto negro de acrílico en 5 distintos tipos de espectrofotómetros todos con más de un año de uso y a 01 equipo recién ingresado a Stock de la Empresa Kossodo con un Informe de Validación en pruebas de Luz extraviada, este último se tomara como referencia ya que tiene datos de fábrica, siempre tomando como base el aire en el recipiente de muestras, el bloque debe bloquear la radiación electromagnética del haz incidente, por tanto el detector del espectrofotómetro no debe recibir señal alguna del sistema óptico, toda señal percibida es denominada entonces Luz Extraviada.

Si la cantidad percibida supera las tolerancias del equipo entonces debe pasar a una revisión del sistema óptico y NO proceder a la calibración ya que esta señal puede influir en la medición. El resultado de la medición se determina con la Amplitud encontrada en la medición.

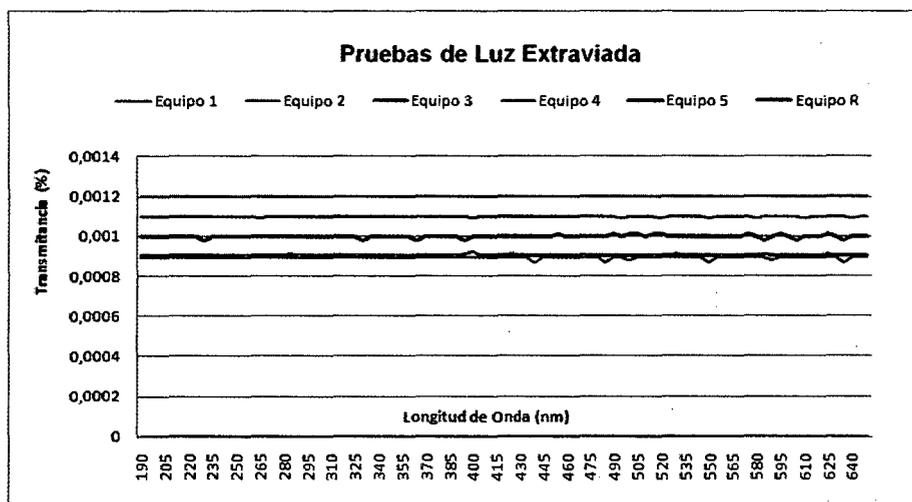


Figura III.15: Pruebas de Luz Extraviada

H.1.- Ensayos en Ruido Fotométrico

Esta prueba es monitoreada en un periodo de tiempo, determina la variación entre la absorbencia en una longitud de onda establecida, el ruido es

cuantificado con el empleo de filtros de densidad neutra determinando la diferencia entre el pico mínimo y el pico máximo a lo largo de toda la distribución espectral, a diferentes niveles de transmitancia. El ensayo se realizó para dos longitudes de onda, 440 nm y 560 nm, considerando los 2.5 minutos iniciales de cada barrido espectral. El resultado de la medición se determina con la Amplitud encontrada en la medición.

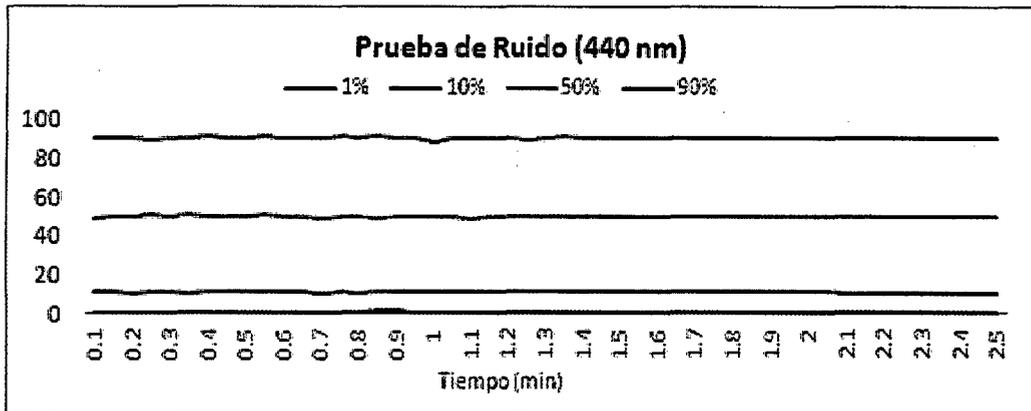


Figura III.16: Pruebas Ruido Fotométrico a 440 nm

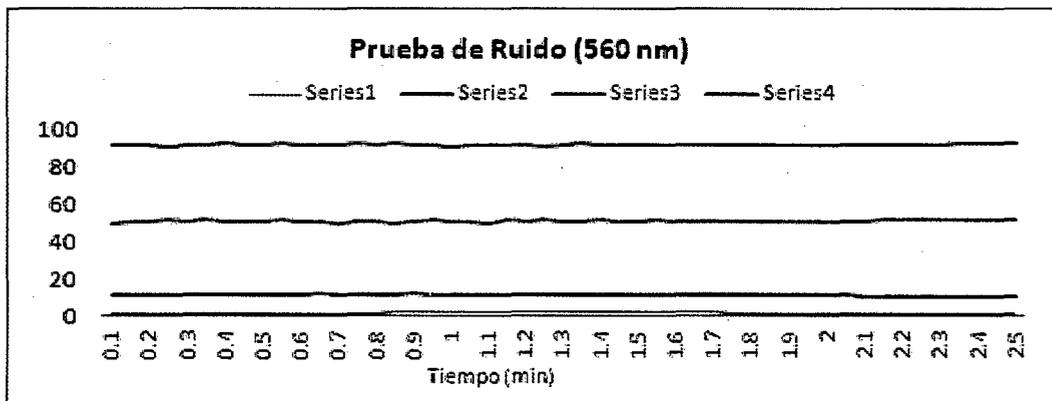


Figura III.17: Pruebas Ruido Fotométrico a 590 nm

I.1.- Ensayos en Línea Base LB

Esta prueba determina las variaciones del valor fotométrico a lo largo de toda la distribución espectral o en el intervalo deseado con el compartimiento de muestras vacío. La diferencia de los picos mínimos y máximos es determinada al intervalo de longitud de onda especificado. Para esta prueba se seleccionó un intervalo de 200 nm a 800 nm pero puede escogerse otro intervalo, y se realizaron las medidas en los mismos equipos de la prueba de

luz extraviada. El resultado de la medición se determina con la Amplitud encontrada en la medición.

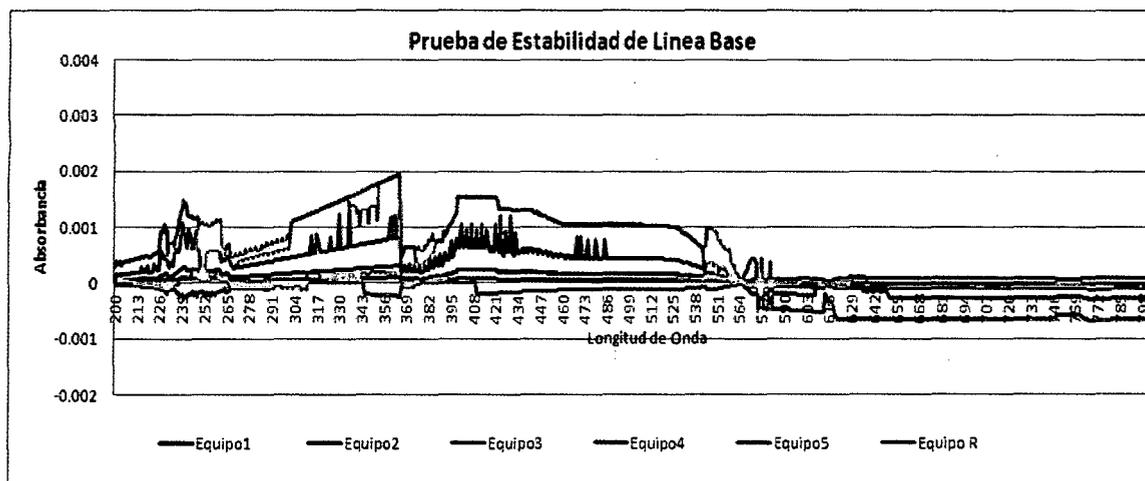


Figura III.18: Pruebas Estabilidad fotométrica

III.4.4.4 Conclusiones de los ensayos previos a la propuesta de calibración.

- ° Debe considerarse que el ABE escogido en la caracterización del material debe ser igual al ABE del equipo que se va a calibrar,
- ° Además que el ABE debe ser igual o mayor al ID escogido del equipo. Para una medición óptima. Ambos son fuente de incertidumbre.
- ° Es recomendable calibrar el ID con el valor más pequeño posible y este debe ser el mismo ID escogido en la caracterización de los patrones.
- ° La velocidad de barrido en los ensayos de medición influye en la determinación de los errores a lo largo de rango escogido de trabajo por ellos es recomendable usar distintas velocidades para los ensayos de la calibración en medida que los equipos lo permitan, para fines prácticos se escogerán 3 velocidades de barrido para el procedimiento de calibración. Se consideró usar la prueba F para considerar 3 velocidades como significativas, Apéndice 1.

° Realizar el ensayo de Luz Extraviada y Estabilidad de línea base es importante ya que puede identificar fallas en los equipos, al realizar estas pruebas se debe considerar también como una influencia en el cálculo de incertidumbre.

° La prueba de Ruido Fotométrico resulta establecer un tiempo de espera para evitar detección de señales que no correspondan al espectro en estudio, por tanto el ruido según las gráficas establecer 1 minuto de medición previo al barrido espectral, debido a que se evidencia que a partir del minuto puede considerarse una señal estable.

III.5.- Procedimiento de Calibración

La característica principal en estos equipos es la medida de una Cantidad Física que es transformada en una señal eléctrica y registrada en el sistema de registro y tratamiento de datos. Esta señal en unas condiciones determinadas (temperatura, velocidad de barrido, etc.), se puede relacionar con un parámetro químico (concentración, etc.) de una especie determinada la cual a su vez está relacionada con la Cantidad Física a medir.

Debido a esto, en estos equipos se realiza una operación consistente en obtener la respuesta dada por el equipo al medir una serie de materiales de valor conocido y obtener la relación entre respuesta del equipo y la Cantidad Física relacionada a la concentración del material; esta operación es una calibración a la que se denominará **Calibración Directa**.

Para el procedimiento de calibración presentado en esta tesis debe tenerse presente:

- a. No es única para el equipo, sino que se realiza por parámetro.
- b. Requiere evaluar si la relación obtenida es satisfactoria para el uso previsto del equipo.

- c. Al verse afectada por otros factores puede requerir, en determinadas ocasiones no de forma rutinaria, el empleo de materiales de referencia especiales.

III.5.1.- Operaciones de la Calibración

Al inicio de la calibración se establece Establecer una línea base con el comportamiento de muestra vacío para obtener una lectura al 100% de transmitancia luego se coloca la celda de color negro (bloque de acrílico) en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión (obturador totalmente cerrado).

III.5.1.1.- Calibración en la escala de Longitud de Onda.

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, Intervalo de datos y la velocidad de barrido.

III.5.1.1.1.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Holmio

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) Seleccionar el rango de trabajo en Longitud de Onda de acuerdo a la información del Filtro de Referencia.
- b) Colocar el filtro de óxido de holmio en el compartimento de la muestra y registrar en el las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento, considerando que el ABE escogido del espectrofotómetro debe ser igual al de la caracterización del material y el ID no debe ser mayor al ABE escogido.
- c) Se realizan 5 mediciones a tres velocidades distintas de barrido en caso el equipo lo permite.

III.5.1.1.2.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Didimio

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.

- d) Seleccionar el rango de trabajo en Longitud de Onda de acuerdo a los valores del Informe de Medición del Filtro de Referencia.
- e) Considerar el punto d)
- f) Se realizan 5 mediciones a tres velocidades distintas de barrido en caso el equipo lo permite.

III.5.1.2.- Calibración en la Escala Fotométrica

La escala fotométrica se calibra en dos escalas en transmitancia y absorbancia, la variación que presenta dicha escalas con respecto a valores estandarizados de los materiales de referencia permite conocer los errores que se obtiene al realizar las mediciones así como la cuantificación de los efectos causados por el ruido, luz extraviada y estabilidad fotométrica.

III.5.1.2.1- Calibración con el Uso de Filtros de Densidad Neutra:

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

- a) Determinar la estabilidad de la línea base con el comportamiento de muestra vacío para obtener una lectura al 100% de transmitancia. Solo un barrido, contribución en Transmitancia y Absorbancia.
- b) Determinar la Luz Extraviada con el bloque de color negro en el compartimento de muestra para establecer el valor del 0% de transmisión

(obturador totalmente cerrado). Solo un barrido, la contribución de esta prueba se determina en Transmitancia y Absorbancia.

- c) Seleccionar la o las longitud de onda en la que se medirá la escala fotométrica. Se debe considerar los valores del Informe de Medición de los Filtros Patrones
- d) Seleccionar la escala de Trasmitancia en la que se realizara las mediciones de acuerdo al filtro de referencia seleccionado, se recomienda empezar por el valor más bajo.
- e) Determinar el Ruido Fotométrico al colocar el material de referencia en el compartimento de muestras y registrar las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento, en el periodo de 1 minuto.
- f) Colocar nuevamente el material de referencia en el compartimento de muestras y registrar las mediciones obtenidas de la lectura del instrumento, en el barrido completo o en la longitud de onda seleccionada.
- g) Realizar por lo menos 5 mediciones para cada Filtro de Densidad Neutra.

Para la calibración en absorbancia, pueden realizarse los mismos pasos desde d) a g) considerando la escala de absorbancia del equipo, cuando el equipo permita obtener los resultados en transmitancia y absorbancia simultáneamente entonces no será necesario repetir los pasos d) a g).

Nota: Otra opción es hacer las mediciones en transmitancia y luego generar una hoja de cálculo para obtener teóricamente las mediciones en absorbancia.

III.5.2.- Cálculo de Incertidumbre

Definimos a los mensurando por escala como

Escala de Longitud de Onda, el mensurando es la *Longitud de Onda*

$$L = f(L + \delta_{ABE} + \delta_{ID} + \delta_{VB}) \quad (III.1)$$

Siendo los δ las correcciones al mensurando por las Variables de influencia estudiadas en los apartados anteriores.

Escala Fotométrica, el mensurando es la *Transmitancia*.

$$T = f(T + \delta_{ELB} + \delta_{LE} + \delta_{RF}) \quad (III.2)$$

Siendo los δ las correcciones al mensurando por las Variables de influencia estudiadas en los apartados anteriores.

Según el Capítulo 2 en el apartado 1.2.3. Se consideró como modelo matemático del cálculo del error de indicación como:

$$E = \bar{i} - I_p \quad (III.3)$$

Dónde:

E = Error de indicación del instrumento.

\bar{i} = Promedio de las 5 indicaciones registradas por el equipo a calibrar.

I_p = El mejor estimado del certificado del material de referencia.

El cálculo de la incertidumbre en la calibración de estos equipos se considera por cada escala de medición, la de Longitud de Onda y la Fotométrica esta última se considera también como dos mediciones una en transmitancia y otra en absorbancia.

III.5.2.1- Cálculo de Incertidumbre para la escala de Longitud de Onda.

El mensurando, ec. III.1, en esta escala a la Longitud de Onda como:

$$L = f(L + \delta_{ABE} + \delta_{ID} + \delta_{VB})$$

Según la ecuación III.3 tenemos como expresión del error de medición considerando los aportes antes establecidos en el II.2.2

$$e = (L_j + \delta_{ABEe} + \delta_{IDe} + \delta_{VBe}) + \delta_r - (L_p + \delta_{ABEp} + \delta_{IDp} + \delta_{VBp}) \quad (III.4)$$

Nota: Se considera las correcciones del patrón tales como las del mensurando debido a que los patrones son caracterizados con las mismos tipos de parámetros instrumentales.

Siendo las magnitudes de entrada para cada caso FOH: Filtro de Oxido de Holmio, FOD: Filtro de Oxido de Didimio.

Tabla III.1: Definiciones de las Magnitudes de entrada para la escala longitud de onda

Magnitudes de entrada	
L_j	Indicación del equipo en el punto de calibración elegido.
L_p	Indicación del Patrón en el punto de calibración elegido.
δ_r	Corrección por resolución del equipo
δ_{ABEe}	Corrección por ABE del equipo.
δ_{IDe}	Corrección por ID del equipo.
δ_{VBe}	Corrección por VB del equipo.
δ_{ABEp}	Corrección por ABE escogido del Patrón.
δ_{IDp}	Corrección por el ID escogido en la Caracterización del Patrón.
δ_{VEp}	Corrección por la VB escogido en la Caracterización del Patrón.

III.5.2.1.1 Cuantificación de las Variables de influencia

A continuación se estiman las magnitudes de entrada en la escala de longitud de onda que influyen en la medición.

Tabla III.2: Estimación de las Magnitudes de entrada para la escala longitud de onda

	Estimaciones de las magnitudes de entrada
$\langle L_j \rangle =$ $\sum_{i=1}^{n=5} \frac{L_{j,i}}{n}$	El Mejor estimado, 5 mediciones por cada punto de calibración.
$\langle L_p \rangle = L_p$	Indicación del Patrón.
$\langle \delta_r \rangle$	Estimado a partir de asociarle una distribución de probabilidad rectangular con límites $-\frac{r}{2}$ y $\frac{r}{2}$.
$\langle \delta_{IDe} \rangle$	Estimado de acuerdo a las especificaciones del equipo $-\frac{ID}{2}$ y $\frac{ID}{2}$
$\langle \delta_{ABEe} \rangle$	Estimado de acuerdo a las especificaciones del equipo $-\frac{ABE}{2}$ y $\frac{ABE}{2}$.
$\langle \delta_{VBe} \rangle$	El protocolo de medición estima determinar los resultados a VB distintas, al realizar estas mediciones la corrección el aporte por velocidad se elimina y su único aporte está incluido en la resolución del equipo.
$\langle \delta_{ABEp} \rangle$	1 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones
$\langle \delta_{IDp} \rangle$	2 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones
$\langle \delta_{VEp} \rangle$	3 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones

Las incertidumbres individuales ^(1,2,3) y sus respectivas correcciones pueden estar incluidas en las especificaciones de la caracterización de los Patrones.

$$\langle \delta_{caract} \rangle = \delta_{caract} = \delta_{IDp} + \delta_{VEp} + \delta_{ABEp} \quad (III.5)$$

La Incertidumbre por VB es determinada según:

$$\langle \delta_{VBe} \rangle = \delta_r + \delta_r + \delta_r \quad (III.6)$$

$$u_{VBe} = \left(\sum_i^{n_i} c_i^2 u_{\delta_i}^2 \right)^{1/2} = \sqrt{c_r^2 u_{\delta_r}^2 + c_r^2 u_{\delta_r}^2 + c_r^2 u_{\delta_r}^2} \quad (III.7)$$

Donde $c_{\delta_i} = 1$

En el próximo apartado de cuantifican las incertidumbres incluidas la Incertidumbre por la selección de la Velocidad de Barrido.

III.5.2.1.2 Propagación de la Incertidumbre

Según el II.2.6.2 se determina la propagación de la Incertidumbre de la ecuación III.4 como:

$$u_c(e) = \left(\sum_i^n c_i^2 u_i^2 \right)^{1/2} = \sqrt{c_{Lj}^2 u_{Lj}^2 + c_{\delta_r}^2 u_{\delta_r}^2 + c_{ABEe}^2 u_{ABEe}^2 + c_{IDe}^2 u_{IDe}^2 + c_{VBe}^2 u_{VBe}^2 + c_{caract}^2 u_{caract}^2} \quad (III.8)$$

Coefficientes de sensibilidad: De acuerdo al Capítulo II en el punto II.2.6.1, se considerara la ecuación II.7 por lo cual los coeficientes de de sensibilidad son determinadas para variables independientes unas de las otras, por tratarse de una comparación directa de magnitudes, por lo tanto el coeficiente de sensibilidad para cada Cantidad Física es 1 ó -1.

Tabla III.3: Coeficientes de sensibilidad para la escala de longitud de Onda

Coeficientes de sensibilidad	Estimado
C_{L_j}	1
C_{δ_r}	1
$C_{\delta_{ABEe}}$	1
$C_{\delta_{VBe}}$	1
$C_{\delta_{ELBe}}$	1
$C_{\delta_{Caract}}$	-1

III.5.2.1.3 Incertidumbres individuales

El resultado del cálculo o estimación de las incertidumbres individuales según el Capítulo 2 y el Anexo A, son:

Tabla III.4 : Estimación de las Incertidumbres individuales para la escala de Longitud de Onda

Incertidumbre individual	Estimados
$\langle u_{I_j} \rangle = \frac{s}{\sqrt{n}}$	Desviación estándar de la media, de los datos en las tres VB
$\langle u_{\delta_r} \rangle = \frac{r}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{r}{2}$ y $\frac{r}{2}$
$\langle u_{\delta_{ABEe}} \rangle = \frac{ABE}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{ABE}{2}$ y $\frac{ABE}{2}$
$\langle u_{\delta_{IDe}} \rangle = \frac{ID}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{ID}{2}$ y $\frac{ID}{2}$
$\langle u_{\delta_{VBe}} \rangle = \sqrt{3} * u_{\delta_r} = \frac{r}{2}$	Donde q es la cantidad de velocidades escogidas.
$\langle u_{\delta_{Caract}} \rangle = \frac{U_{caract}}{k}$	Según especificaciones del Patrón en su caracterización, Incertidumbre en el punto de calibración entre el k de nivel de confianza declarado en la caracterización.

III.5.2.1.4 Incertidumbre Expandida

Según el capítulo 2 se considerara para fines de la tesis la distribución de t de student, considerando el Anexo C y la ec II.11

$$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb} \quad (II.11)$$

Según la ecuación B.1 del Anexo C los grados de libertad para cada fuente de incertidumbre serán.

Tabla III.5 : Grados de Libertad por variable de influencia para la escala Longitud de Onda

v_i	Estimado
v_{ii}	n-1 = 14
v_r	∞
v_{caract}	0,55 , para un p=95%
v_{ABEe}	∞
v_{IDe}	∞
v_{VEe}	∞

Luego con la ecuación B.2 se determina el número de grados efectivos de libertad:

$$\frac{1}{v_{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{Li}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{Li}} + \frac{\left(\frac{u_{caract}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{caract}} \quad (III.09)$$

Si el valor de v_{ef} resultante no es entero, generalmente se considera v_{ef} como el entero menor más próximo, en el capítulo IV se determinan los v_{eff} según la incertidumbre combinada.

Considerando que estamos trabajando en una distribución normal de t de student con un p = 95.45%, debe hacerse referencia a la tabla del anexo B, en caso no encontrar el valor de V_{eff} en la tabla en mención se considera la distribución t student en la hoja de cálculo de la calibración planteada (hoja de Excel) denominada AutoCal Espec 2012.

III.5.2.2. Cálculo de Incertidumbre para la escala Fotométrica.

El mensurando para esta escala es la transmitancia según:

$$T = f(T + \delta_{ELB} + \delta_{LE} + \delta_{RF}) \quad (III.2)$$

Según la ecuación III.2 tenemos como expresión del error de medición considerando los aportes antes establecidos para los filtros patrones en el apartado III.2.3

$$e = (T_j + \delta_{ELB} + \delta_{LE} + \delta_{RF}) + \delta_r - (T_p + \delta_{VEp} + \delta_{IDp} + \delta_{ABEp}) \quad (III.10)$$

Nota: Se considera las correcciones del patrón tipos de parámetros instrumentales con los que son caracterizados.

Siendo las magnitudes de entrada para la escala fotométrica

Tabla III.6: Definiciones de las Magnitudes de entrada para la escala fotométrica

Magnitudes de entrada	
T_j	Indicación del equipo en el punto de calibración elegido.
δ_r	Corrección por resolución del equipo
δ_{ELB}	Corrección por ELB
δ_{LE}	Corrección por LE
δ_{RF}	Corrección por la RF
δ_{T_p}	Estimado de acuerdo a la medición de caracterización de los patrones
δ_{VEp}	1 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones
δ_{IDp}	2 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones
δ_{ABEp}	3 Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones

Las correcciones ^(1,2,3) y sus respectivas correcciones pueden estar incluidas en las especificaciones de la caracterización de los Patrones.

$$\langle \delta_{caract} \rangle = \delta_{caract} = \delta_{IDp} + \delta_{VEL} + \delta_{ABE} \quad (III.11)$$

III.5.2.2.1 Cuantificación de las variables de influencia

A continuación se estiman las magnitudes de entrada en la escala de longitud de onda que influyen en la medición

Tabla III.7: Estimación de las Magnitudes de entrada para la escala fotométrica

	Estimaciones de las magnitudes de entrada
$\langle T_j \rangle = \sum_{i=1}^{n=5} \frac{T_{j,i}}{n}$	El Mejor estimado, 5 mediciones por cada punto de calibración.
$\langle \delta_r \rangle$	Estimado a partir de asociarle una distribución de probabilidad rectangular con límites $-\frac{r}{2}$ y $\frac{r}{2}$.
$\langle \delta_{ELB} \rangle$	Estimado de acuerdo a la amplitud de pico a pico encontrada en la medición, o el doble de la amplitud encontrada
$\langle \delta_{LE} \rangle$	Estimado de acuerdo a la amplitud de pico a pico encontrada en la medición, o el doble de la amplitud encontrada
$\langle \delta_{RF} \rangle$	Estimado de acuerdo a la amplitud de pico a pico encontrada en la medición, o el doble de la amplitud encontrada
$\langle \delta_{Caract} \rangle$	Estimado de acuerdo a las especificaciones de la medición de caracterización de los patrones

III.5.2.2.2. Propagación de la Incertidumbre

Según el II.2.6.1 del Capítulo II se determina la propagación de la Incertidumbre de la ecuación III.11 como:

$$u_c(e) = \left(\sum_i^n c_i^2 u_i^2 \right)^{1/2} = \sqrt{c_{T_j}^2 u_{T_j}^2 + c_r^2 u_r^2 + c_{ELB}^2 u_{ELB}^2 + c_{LE}^2 u_{LE}^2 + c_{RF}^2 u_{RF}^2 + c_{caract}^2 u_{caract}^2} \quad (III.12)$$

Coefficientes de sensibilidad: De acuerdo al capítulo II en el punto II.2.6.1, se considerara la ecuación II.7 por lo cual los coeficientes de sensibilidad son determinadas para variables independientes unas de las otras, por tratarse de

una comparación directa de magnitudes, por lo tanto el coeficiente de sensibilidad para cada Cantidad Física es 1 o -1.

Tabla III.8: Coeficientes de sensibilidad para la escala fotométrica

Coeficientes de sensibilidad	Estimado
C_{T_j}	1
C_{δ_r}	1
$C_{\delta_{ELB}}$	1
$C_{\delta_{LE}}$	1
$C_{\delta_{FR}}$	1
$C_{\delta_{Caract}}$	-1

III.5.2.2.3. Incertidumbres individuales

El resultado del cálculo o estimación de las incertidumbres individuales según el Capítulo II y el Anexo A, son:

Tabla III.9: Estimación de las Incertidumbres individuales para la escala fotométrica

Incertidumbre individual	Estimados
$\langle u_{T_j} \rangle = \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}}$	Desviación estándar de la media
$\langle u_{\delta_r} \rangle = \frac{r}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{r}{2}$ y $\frac{r}{2}$
$\langle u_{\delta_{CARACT}} \rangle = \frac{U}{K}$	Según especificaciones del Patrón en su caracterización, Incertidumbre en el punto de calibración entre el k de nivel de confianza declarado en la caracterización.
$\langle u_{\delta_{LE}} \rangle = \frac{LE}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{LE}{2}$ y $\frac{LE}{2}$
$\langle u_{\delta_{ELB}} \rangle = \frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{ELB}{2}$ y $\frac{ELB}{2}$
$\langle u_{\delta_{RF}} \rangle = \frac{RF}{2\sqrt{3}}$	Desviación estándar de una distribución rectangular, de límites $-\frac{RF}{2}$ y $\frac{RF}{2}$

III.5.2.2.4. Incertidumbre Expandida

Según el capítulo II se considerara para fines de la tesis la distribución de t de student, considerando el Anexo B y la ec. II.11.

$$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb} \quad (II.11)$$

Según la ecuación B.1 del Anexo B Los grados de libertad para cada fuente de incertidumbre serán.

Tabla III.10: Grados de Libertad por variable de influencia para la escala fotométrica

v_i	Estimado
v_{Ti}	$n-1 = 4$
v_r	∞
v_{caract}	0,55 , para un $p=95\%$
v_{LE}	∞
v_{ELB}	∞
v_{RF}	∞

Luego con la ecuación B.2 del Anexo B se determina el número de grados efectivos de libertad:

$$\frac{1}{v_{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{Ti}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{Ti}} + \frac{\left(\frac{u_{caract}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{caract}} \quad (III.13)$$

Si el valor de v_{ef} resultante no es entero, generalmente se considera v_{ef} como el entero menor más próximo, en el capítulo IV se determinan los v_{eff} según la incertidumbre combinada.

Considerando que estamos trabajando en una distribución normal de t de student con un $p = 95.45\%$, debe hacerse referencia a la tabla del Anexo B, en caso no encontrar el valor de V_{eff} en la tabla en mención se considera la distribución t student en la hoja de cálculo de la calibración planteada (hoja de Excel) denominada AutoCal Espec 2012.

CAPITULO IV

RESULTADOS, VALIDACIÓN Y DISCUSIÓN.

IV.- Resultados de la Calibración

Se ha probado la calibración en el Espectrofotómetro denominado en el Capítulo 3 como Espectrofotómetro R.

Marca del equipo PG Instruments, modelo T80+, de procedencia Inglesa, y propiedad de la empresa Kossodo SAC. El equipo proviene de fábrica con un Informe de Validación de fábrica de fecha 18.02.2011 el cual tiene como signatario al Director Técnico de PG Instrument, Brian N Day.

Debido a las características del espectrofotómetro y de nuestro material de referencia, se ha escogido los parámetros instrumentales tal como:

Tabla IV.1: Valores escogidos de los parámetros instrumentales

Parámetro Instrumental	Rango
ABE	1 nm
ID	0.5nm
VB:	10 nm/s ; 80 nm/s ; 150 nm/s
Escala Longitud de Onda	270 nm a 810 nm
Escala Fotométrica	1%T , 10%T y 50%T a con 11 longitudes de onda seleccionadas del rango 400 nm a 750 nm

Se considera entonces los valores en la escala de longitud de onda por filtro patrón, Oxido de Holmio y Oxido de Didimio para el ABE seleccionado 1 nm de los Informe de Caracterización de cada patrón, y las longitudes de onda seleccionadas en la escala fotométrica para cada filtro según el Informe de Caracterización. Los Informes de Caracterización se encuentran en el Anexo D.

La calibración se realizó en el Laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo, tomando los siguientes pasos previos

- Las condiciones ambientales durante la calibración deben encontrarse en 25 ± 10 °C en temperatura y < 65 %H en humedad.
- Todos los instrumentos y materiales utilizados se acondicionaron a la temperatura de trabajo del equipo por 45 min antes de la calibración.
- Se encendió el equipo de 30 min antes de la calibración, para homogenizar el calentamiento de las partes electrónicas y estabilidad de la fuente de excitación (lámparas).
- Se realizó la limpieza del compartimiento de las muestras.
- Todas las mediciones en la escala fotométrica se realizaron en unidades de Transmitancia y luego en absorbancia según la conversión del equipo.
- Se usaron guantes de látex para la manipulación de los filtros, papel tissue para la limpieza de los mismos.

A continuación se muestra la foto del equipo a calibrar, los filtros y la laptop que contiene el software del equipo para la recopilación de los datos

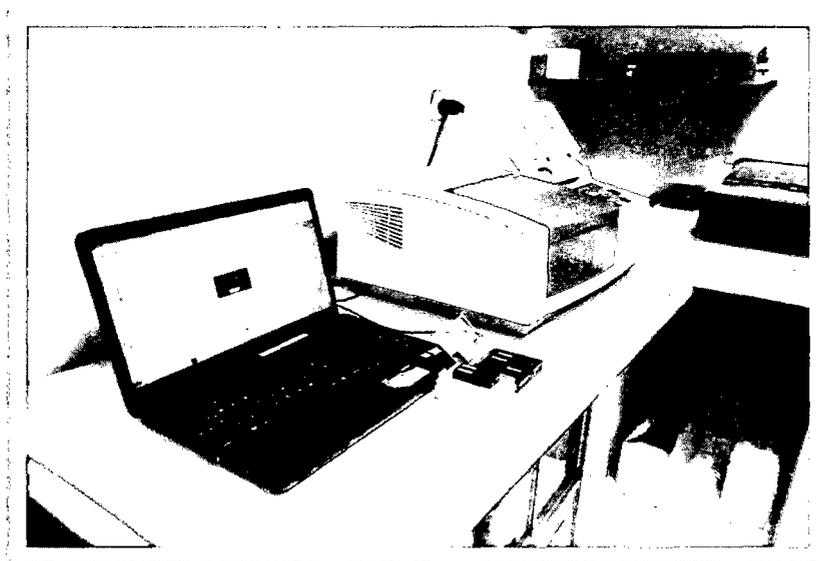


Figura IV.1: Ubicación del espectrofotómetro R.

Todo filtro debe ser manipulado por los laterales del porta filtro (armazón negro) del mismo sin tocar el vidrio, en caso se toque el filtro debe limpiarse con papel tissue y no dejar huella o ralladura que pueda afectar las características del mismo. Demostración de la manipulación de los filtros en el compartimiento de muestras del espectrofotómetro.



Figura IV.2: Manipulación de los Filtros Patrones

La toma de datos se realizaron con el software del propio espectrofotómetro denominado UVWin 5.2 EN, el cual registra las corridas por escala fotométrica, el manual de uso del equipo indica los pasos a seguir para su instalación y uso.

Los datos registrados por el software se traspasan a un registro de calibración el cual el Laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo SAC denominó RCAL-ESP-01 "Registro de Calibración de Espectrofotómetros", el cual es una Hoja de Excel, estos datos son enlazados a la Hoja de Excel que se denominó AutoCal Espec 2012 que contiene todas las fórmulas necesarias para el Cálculo de Incertidumbre propuesto en esta Tesis. En el Apéndice 2 se adjunta las Hojas del RCAL-ESP-01.

La Calibración presentada en esta Tesis fue parte de la implementación de este nuevo servicio de calibración para el Laboratorio de Metrología de la empresa Kossodo S.A.C y se realizó el 13.06.2012.

IV.1.- Resultados de la Calibración en la escala de Longitud de Onda.

IV.1.1.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Holmio

Tabla IV.2: Resultados de la Calibración para el Filtro MT-FOHO-01

Filtro Patrón	Valor del Patrón	Lectura del Instrumento nm	Error	Incertidumbre
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Óxido de Holmio	279,45	279,5	0,09	0,70
	287,63	287,4	-0,24	0,70
	334,05	334,2	0,17	0,67
	360,95	360,7	-0,22	0,67
	385,95	385,6	-0,35	0,70
	418,67	418,7	0,05	0,67
	445,75	445,4	-0,31	0,67
	453,65	453,6	-0,05	0,67
	460,13	460,1	-0,02	0,67
	474,07	474,1	0,06	0,67
	484,33	484,2	-0,17	0,67
	536,32	536,6	0,27	0,68
	637,78	637,4	-0,35	0,68

IV.1.2.- Calibración con el uso del Filtro de Óxido de Didimio

Tabla IV.3: Resultados de la Calibración para el Filtro MT-FODI-01

Filtro Patrón	Valor del Patrón	Lectura del Instrumento nm	Error	Incertidumbre
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
Óxido de Didimio	431,37	431,6	0,19	0,67
	440,90	440,5	-0,40	0,67
	472,95	473,1	0,15	0,67
	481,58	481,5	-0,08	0,67
	513,73	513,5	-0,23	0,68
	529,33	529,5	0,17	0,67
	573,43	574,0	0,57	0,68
	585,47	585,5	0,03	0,75
	629,27	629,5	0,23	0,79
	684,70	685,0	0,30	0,69
	739,47	740,2	0,68	0,77
	748,92	749,0	0,08	0,68
	807,23	807,5	0,27	0,72

IV.2.- Resultados de la Calibración en la Escala Fotométrica

IV.2.1.- Calibración con el Uso de Filtros de Densidad Neutra

La calibración se realizó con filtros de Densidad Neutra certificados con valores nominales en transmitancia de $1\% \tau$, $10\% \tau$ y $50\% \tau$ luego se determina la absorbancia.

Resultados de la calibración para el filtro de $1\%T$, datos en transmitancia:

Tabla IV.4: Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de $1\%T$

Filtros Patrón	Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre	
nm	($\% \tau$)	($\% \tau$)	($\% \tau$)	($\% \tau$)	
Densidad Neutra ($1\% \tau$)	400	0,4716	0,55	0,0744	0,31
	440	0,7838	0,99	0,2082	0,31
	450	0,9016	1,22	0,3144	0,31
	465	1,0625	1,20	0,1335	0,31
	500	0,9272	1,05	0,1248	0,31
	546	0,9753	1,08	0,1007	0,31
	590	0,8975	0,97	0,0685	0,31
	600	0,9368	1,01	0,0692	0,31
	635	1,1552	1,18	0,0208	0,31
	650	1,2585	1,32	0,0575	0,31
	700	2,5541	2,60	0,0419	0,31
	750	3,4308	3,52	0,0852	0,31

Resultados de la calibración para el filtro de $10\%T$, datos en transmitancia:

Tabla IV.5: Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de $10\%T$

Filtros Patrón	Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre	
nm	($\% \tau$)	($\% \tau$)	($\% \tau$)	($\% \tau$)	
Densidad Neutra ($10\% \tau$)	400	7,94	8,53	0,58	0,42
	440	9,20	9,56	0,36	0,42
	450	9,95	10,28	0,33	0,42
	465	10,82	10,36	-0,47	0,42
	500	9,73	10,01	0,29	0,42
	546	10,10	10,40	0,30	0,42
	590	9,23	9,50	0,27	0,42
	600	9,38	9,63	0,25	0,42
	635	10,29	10,31	0,02	0,42
	650	10,54	10,78	0,24	0,42
	700	15,44	15,68	0,24	0,42
	750	17,11	17,52	0,41	0,42

Resultados de la calibración para el filtro de 50%T, datos en transmitancia:

Tabla IV.6: Resultados de la Calibración en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 50%T

Filtros Patrón		Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre
nm		(% τ)	(% τ)	(% τ)	(% τ)
Densidad Neutra (50 % τ)	400	45,90	46,54	0,63	0,42
	440	45,57	46,05	0,48	0,42
	450	47,50	47,86	0,36	0,42
	465	49,76	50,13	0,37	0,42
	500	48,37	48,73	0,37	0,42
	546	49,47	49,84	0,38	0,42
	590	47,05	47,42	0,36	0,42
	600	46,95	47,33	0,38	0,42
	650	46,06	46,35	0,29	0,42
	700	48,86	49,18	0,32	0,42
	750	45,31	45,70	0,39	0,42

Resultados de la calibración para el filtro de 1%T, datos en absorbancia:

Tabla IV.7: Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 1%T

Filtros Patrón		Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre
nm		(α)	(α)	(α)	(α)
Densidad Neutra (1 % τ)	400	2,327	2,263	-0,063	0,057
	440	2,106	2,004	-0,102	0,055
	450	2,045	1,915	-0,130	0,053
	465	1,974	1,922	-0,051	0,053
	500	2,033	1,978	-0,055	0,054
	546	2,011	1,968	-0,042	0,054
	590	2,047	2,015	-0,032	0,054
	600	2,028	1,998	-0,031	0,054
	635	1,937	1,930	-0,008	0,054
	650	1,900	1,881	-0,019	0,053
	700	1,593	1,586	-0,007	0,053
	750	1,465	1,454	-0,011	0,053

Resultados de la calibración para el filtro de 10%T, datos en absorbancia:

Tabla IV.8: Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 10%T

Filtros Patrón		Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre
nm		(α)	(α)	(α)	(α)
Densidad Neutra (10 % τ)	400	1,1001	1,069	-0,031	0,015
	440	1,0361	1,019	-0,017	0,015
	450	1,0020	0,988	-0,014	0,015
	465	0,9657	0,985	0,019	0,015
	500	1,0120	0,999	-0,013	0,015
	546	0,9957	0,983	-0,013	0,015
	590	1,0349	1,022	-0,012	0,015
	600	1,0277	1,016	-0,011	0,015
	635	0,9876	0,987	-0,001	0,015
	650	0,9771	0,967	-0,010	0,015
	700	0,8113	0,805	-0,007	0,015
750	0,7667	0,756	-0,010	0,015	

Resultados de la calibración para el filtro de 50%T, datos en absorbancia:

Tabla IV.9: Resultados de la Calibración en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 valor de 50%T

Filtros Patrón		Valor del Patrón	Lectura del Instrumento	Error	Incertidumbre
nm		(α)	(α)	(α)	(α)
Densidad Neutra (50 % τ)	400	0,3381	0,332	-0,0059	0,014
	440	0,3413	0,337	-0,0045	0,014
	450	0,3233	0,320	-0,0033	0,014
	465	0,3031	0,300	-0,0032	0,014
	500	0,3155	0,312	-0,0033	0,014
	546	0,3057	0,302	-0,0033	0,014
	590	0,3274	0,324	-0,0033	0,015
	600	0,3283	0,325	-0,0035	0,014
	650	0,3367	0,334	-0,0027	0,015
	700	0,3110	0,308	-0,0028	0,014
	750	0,3438	0,340	-0,0037	0,015

IV.3.- Validación y discusión

Para poder comprobar la confiabilidad de los resultados de la calibración propuesta se compararan los resultados obtenidos con los datos del informe de validación en fábrica del equipo. A continuación se describe el criterio de evaluación que se aplica en esta validación.

El Índice de Compatibilidad o Error Normalizado (C), cuya fórmula se indica a continuación, tiene como criterio de aceptación $C \leq 1,0$.

Primero se calcula el sesgo como la diferencia entre el valor obtenido por el laboratorio participante y el valor de referencia.

$$E_n = \frac{|X_{met} - X_{ref}|}{\sqrt{U_{met}^2 + U_{ref}^2}} \quad (IV.1)$$

Entonces a continuación se muestran los resultados de la validación para la escala de longitud de onda del Informe de Fabrica, ver Anexo F y el método propuesto

Tabla IV.10: Valores de Calibración y Validación en Fábrica para la escala de longitud de onda

Valores la validación del instrumento en fabricas			Valores del Método			
Perclorato de holmio(nm)	Instrumento (nm)	Error (nm)	Filtro de Holmio (nm)	Instrumento (nm)	Error (nm)	U (nm)
241,2	240,9	-0,3	---	---	---	---
287,6	287,2	-0,4	287,63	287,39	-0,24	0,70
360,8	360,8	0,0	360,95	360,73	-0,22	0,67
451,2	450,9	-0,3	453,65	453,60	-0,05	0,67
536,6	536,3	-0,3	536,32	536,59	0,27	0,68
640,8	640,3	-0,5	637,78	637,43	-0,35	0,68
Exactitud de Manual (nm)	+/- 0,3					

A continuación los resultados de la validación para la escala fotométrica en los datos de absorbancia, ver anexo y el método propuesto

Tabla IV.11: Valores de Calibración y Validación en Fábrica para la escala fotométrica

Valores la validación del instrumento en fabrica		Valores del Método		
Patrón de Fabrica (α)	Instrumento (α)	Filtro 10% T (α)	Instrumento (α)	U (α)
440	1,000	440	1,019	0,014
465	0,932	465	0,985	0,014
546,1	0,949	546,1	0,983	0,014
590	1,010	590	1,022	0,014
635	0,984	635	0,987	0,014
Exactitud de Manual (nm)	+/- 0,3			

Entonces según la ecuación (IV.1) se considerara como X_{met} a los valores obtenidos por el método y X_{ref} a los valores de la validación en fábrica, la U_{met} se codera a los incertidumbre por el método y la U_{ref} a la exactitud del equipo De lo cual podemos establecer los siguientes resultados

Tabla IV.12: Valores de En para la escala de longitud de onda

Long. Ond	En	Conforme
287,63	0,21548339	Si
360,95	0,30104035	Si
453,65	0,33481225	Si
536,32	0,7677016	Si
637,78	0,19630336	Si

Tabla IV.13: Valores de En para la escala fotométrica del filtro 10%T, valores en absorbancia

Absorbancia	En	Conformidad
1,019	0,06476332	Si
0,985	0,17582489	Si
0,983	0,11364946	Si
1,022	0,04148391	Si
0,987	0,00912736	Si

Considerando que la columna última de las tablas IV.20 e IV.21 indica la conformidad, puede considerarse que los resultados de la calibración realizada

son congruentes a los resultados de fábrica, entonces el método es congruente para poder considerar los resultados como válidos.

Los resultados de fábrica abarca el rango en Longitud de Onda desde 240 nm al 650 nm, los resultados de calibración en este rango van desde 250 a 810 nm, no puede confirmarse la congruencia en el rango de 650 a 810 ya que no se tiene datos de la validación en fabrica para poder comparar los resultandos de la calibración

Los resultados de fábrica abarca el rango en Fotométrico va desde 440 nm al 635 nm, los resultados de calibración en este rango van desde 400 a 750 nm, no puede confirmarse la congruencia en el rango de 400 a 440 y de 635 al 750 nm ya que no se tiene datos de la validación en fabrica para poder comparar los resultandos de la calibración.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

V.1.- Conclusiones de la Calibración en la escala de Longitud de Onda.

De acuerdo a los observado en las tablas de presupuesto de incertidumbre , Apéndice 3, y considerando que en el sector industrial a menudo se elige el nivel de confianza para la expansión de la incertidumbre de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un numero entero de desviaciones estándar en una distribución normal frecuentemente mientras mayor sean los grados de libertad no se encuentra diferencia entre el apartado II.2.7.2 del Capítulo II y la conveniencia de simplificación en el sector industrial y estimarse la incertidumbre con un factor de cobertura aproximado a $k = 2$ con un nivel de confianza del 95.45 % Para que esta premisa se cumpla los grados de libertad por longitud de onda debe obedecer a un valor superior a 170, según los resultados obtenidos, en tanto según las tablas esto se cumple siempre y cuando la incertidumbre del patrón lleve relación con la exactitud de equipo con 1:3 como mínimo.

V.1.1.- Los valores obtenidos en la escala de longitud de onda se ven influenciados directamente por los parámetros instrumentales tales como ABE, ID y VB y su variación está en función de los valores previamente seleccionados en el espectrofotómetro a calibrar, considerando además que los coeficientes de correlación y sensibilidad están implícitamente incluidos y representados en forma independiente en la estimación de la incertidumbre combinada para el ancho de banda espectral e intervalo de datos seleccionado.

V.1.2.- El ABE usado en la caracterización del filtro de preferencia debe ser igual al ABE del equipo a calibrar, caso contrario se agregara un error considerable en la medición según las figuras III.6 y III.7, en caso de tener espectrofotómetros con la posibilidad de selección de distintos ABE y la

necesidad de calibrarlos a estos valores, en cálculo de incertidumbre debe ser analizado por ABE ya que de lo contrario puede considerarse agregar una correlación entre la variable de influencia por patrones y por ABE seleccionado además de correlación con la VB e ID.

V.1.3.- Se considera congruente y aceptable el método de medición propuesto en la escala de longitud de onda, además de la propuesta de cálculo de incertidumbre, la validación fue realizada comparando los resultados obtenidos con el informe de validación en fábrica del equipo, solo se realizó la validación en los puntos coincidentes entre el método propuesto y la validación en fábrica, pero es posible decir que el método es aceptable debido a que todos los resultados obedecen al mismo método.

V.1.4.- La variable de influencia de mayor contribución es el ABE del equipo. No consideramos la variable de influencia por repetibilidad como de mayor o menor influencia ya que esta es aleatoria y su resultado puede variar por cada ocasión de medición, su cuantificación dependerá del comportamiento en el momento de la calibración del equipo.

V.1.5.- Sería recomendable establecer una cuantificación de la incertidumbre combinada con técnicas matemáticas de regresión lineal, y poder expresarla como una ecuación dependiente de la longitud de onda a trabajar en cualquier tipo de medición posterior en análisis químico

V.2.- Conclusiones de la Calibración en la Escala Fotométrica

Se considera como limitación del método de calibración propuesto a la imposibilidad de poder calibrar los espectrofotómetros en el rango del ultravioleta (UV) para la escala fotométrica debido a la falta de caracterización del material usado en este rango, por tanto es posible indicar que los procedimientos de calibración referidos como antecedentes pueden complementar al procedimiento propuesto en este trabajo.

V.2.1.- La ELB es la variable de influencia de mayor contribución en la escala fotométrica seguido por RF, por lo cual se puede concluir que es necesario determinar el RF para la calibración por cada filtro además del ELB y no anular dicha contribución en un procedimiento estandarizado. No consideramos la variable de influencia por repetibilidad como de mayor o menor influencia ya que esta es aleatoria, su cuantificación dependerá del comportamiento en el momento de la calibración del equipo y puede ser variante en cada ocasión de calibración.

V.2.2.- Se considera congruente y aceptable el método de medición propuesto en la escala fotométrica, además de la propuesta de cálculo de incertidumbre, la validación fue realizada comparando los resultados obtenidos con el informe de validación en fábrica del equipo, solo se realizó la validación en los puntos coincidentes entre el método propuesto y la validación en fábrica, pero es posible decir que el método es aceptable debido a que todos los resultados obedecen al mismo método.

V.2.3.- La Incertidumbre expandida cuantificada por el método propuesto para el mensurando Transmitancia Espectral se considera similar por cada filtro independiente de la longitud de onda seleccionado, se considera variación a la milésima y considerando que la Incertidumbre de Medición se expresa a la segunda cifra significativa entonces puede concluirse o estimarse la incertidumbre por porcentaje de transmitancia según el filtro independiente de la Longitud de Onda que se seleccione, de acuerdo a las tablas IV.4, IV.5 y IV.6. No puede considerarse lo mismo en la medición de absorbancia ya que si se encuentra variabilidad en la incertidumbre expandida por longitud de onda seleccionada, de acuerdo a las tablas IV.7, IV.8 y IV.9

Anexo A

A. Evaluación tipo B

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser:

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

A.1 Distribuciones de probabilidad

La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones que se usaron para plantear la cuantificación de Incertidumbre en esta tesis fueron:

A.1.1 Distribución normal

Los resultados de una medición repetida afectada por una o más magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación una distribución normal. También la incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal.

A.1.2 Distribución rectangular:

En una distribución rectangular cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, o sea la función de densidad de probabilidad es constante en este intervalo. Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital o la información técnica sobre tolerancias de un instrumento.

En general, cuando exclusivamente hay conocimiento de los límites superior e inferior del intervalo de variabilidad de la Cantidad Física de entrada, lo más conservador es suponer una distribución rectangular.

A.2 Reducción

Antes de comparar y combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen distribuciones diferentes, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar. Para ello se determina la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente.

A.2.1 Distribución normal:

La desviación estándar experimental de la media calculada a partir de los resultados de una medición repetida según la ec. II.5 ya representa la incertidumbre estándar. Cuando se dispone de valores de una incertidumbre expandida U , como los presentados por ejemplo en certificados de calibración, se divide U entre el factor de cobertura k , obtenido ya sea directamente o a partir de un nivel de confianza dado (ver Sec. II.2.7.1): k

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad (\text{A.1})$$

A.2.2 Distribución rectangular:

Si la Cantidad Física de entrada X_i tiene una distribución rectangular con el límite superior a_+ y el límite inferior a_- , el mejor estimado para el valor de X_i está dado por:

$$x_i = \frac{a_+ + a_-}{2} \quad (\text{A.2})$$

Y la incertidumbre estándar se calcula por

$$u(x_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad (\text{A.3})$$

O por

$$u(x_i) = \frac{a/2}{\sqrt{3}} \quad (\text{A.4})$$

Donde $a/2$ es el ancho del intervalo a con

$$a = a_+ - a_- \quad (\text{A.5})$$

Una aplicación típica es la resolución de un instrumento digital. También la incertidumbre relacionada con el número finito de cifras significativas de datos tomados de la literatura puede ser tratada con esta distribución (siempre y cuando no haya indicios que la incertidumbre en realidad es mayor que la incertidumbre relacionada con la última cifra significativa). Si se aplica a la resolución o a datos tomados de la literatura, a corresponde al último dígito significativo o a la última cifra significativa respectivamente.

Anexo B

Grados de libertad y t de student

B.1 Grados de libertad

De cierta manera el número v de grados de libertad asociado a una distribución de una Cantidad Física (X_i o Y) puede considerarse una medida de incertidumbre de la incertidumbre de esa magnitud. Entre mayor sea v la estimación de la incertidumbre será más confiable.

El número efectivo de grados de libertad v_{ef} del mensurando considera el número de grados de libertad v_i de cada fuente de incertidumbre.

En la estimación de incertidumbres por el método tipo A, v_i depende directamente del número de datos considerados y disminuye conforme el número de parámetros estimados a partir de los mismos datos. La repetibilidad de una medición, estimada por la desviación estándar experimental de n lecturas tiene $n-1$ grados de libertad. Una regresión lineal de M puntos mediante una ecuación de m parámetros tiene $M-m$ grados de libertad.

Si la incertidumbre se estima por un método tipo B, la determinación del número de grados de libertad implica el criterio del metrólogo soportado por su experiencia, aun cuando sea subjetiva, para determinar la incertidumbre relativa de la propia incertidumbre, y calcular el número de grados de libertad para esa fuente específica i con la ecuación [12]:

$$v_i \approx \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2} = \frac{1}{2} \left[\frac{u(x_i)}{\Delta u(x_i)} \right]^2 \quad (\text{B.1})$$

La cantidad $\Delta u(x_i)$ es una estimación de la incertidumbre de la incertidumbre $u(x_i)$ de la fuente i cuantificada por el metrólogo. Es recomendable aproximar el resultado del cálculo con la ecuación anterior al entero cercano más bajo.

Por ejemplo, si $\Delta u(x_j)$ es cero, es decir, el metrologo está completamente seguro del valor de $u(x_j)$, el número de grados de libertad asociado a esa fuente es infinito. Si el metrologo considera que $u(x_j)$ tiene una incertidumbre del 50%, el número de grados de libertad es de sólo 2, y si la considera del 20% el número de grados de libertad asciende a 12.

Se observa también que un valor mayor de $u(x_j)$, al ser una estimación más conservadora, puede traer consigo un menor valor de $\Delta u(x_j)$ y por consiguiente un mayor número de grados de libertad.

Siguiendo [12], el número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterthwaite. Esta ecuación puede escribirse en términos de la relación entre la contribución de la fuente i y la incertidumbre combinada como:

$$\frac{1}{v_{ef}} = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{u_i(y)}{u_c(y)} \right)^4}{v_i} \quad (\text{B.2})$$

Si el valor de v_{ef} resultante no es entero, generalmente se considera v_{ef} como el entero menor más próximo.

Un análisis de la ecuación anterior muestra el dominio de las fuentes con pocos grados de libertad en el cálculo de v_{ef} sobre todo de aquellas cuyas contribuciones son grandes a la incertidumbre combinada. De hecho una fuente cuya contribución es alta y con pocos grados de libertad, es determinante del valor de v_{ef} .

B.2 t Student

En probabilidad y estadística, la **distribución t de Student** es una distribución de probabilidad que surge del problema de estimar la media de una

población normalmente distribuida cuando el tamaño de la muestra es pequeño, a continuación se cita a la conocida tabla de t de student. Para mayor detalle se sugiere la referencia [13].

Se adjunta una tabla referencia de esta distribución para fines ilustrativos.

Tabla B.1: Tabla de percentiles de t de student

Grados de Libertad ν	Fracción p (%)					
	68,27 ^{a)}	90	95	95,45 ^{a)}	99	99,73 ^{a)}
1	1,64	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

a) Para una magnitud z descrita por una distribución normal de esperanza matemática μ , y desviación típica σ , el intervalo $\mu \pm k\sigma$ comprende respectivamente las fracciones $p = 68,27\%$, $95,45\%$ y $99,73\%$ de la distribución, para los valores $k=1, 2$ y 3 .

Anexo C

Ley de Beer

Consideremos un bloque de materia absorbente (sólido, líquido o gas). Un haz de radiación monocromática paralelo con intensidad I_0 llega al bloque perpendicular a la superficie; luego pasa a través de la longitud b del material, que contiene n partículas absorbentes (átomos, iones o moléculas), la intensidad del haz disminuye a I como resultado de la absorción. Consideremos ahora una sección transversal del bloque que tiene un área $S(X \times Y)$ y un espesor infinitesimal dx .

Dentro de esta sección hay dn partículas absorbentes; asociada a cada partícula podemos imaginar una superficie en que ocurrirá la captura del fotón. Esto es, si un fotón alcanza una de esas áreas por casualidad, ocurrirá inmediatamente la absorción. El área total de esas superficies de captura dentro de la sección se designa ds ; la relación del área de captura al área total es ds/S .

En un promedio estadístico, esta relación representa la probabilidad para la captura de fotones dentro de la sección.

La intensidad del haz que entra en la sección, I_x es proporcional al número de fotones por cm^2 y por segundo, y dI_x representa la cantidad removida por segundo dentro de la sección, la fracción absorbida es entonces $-dI_x/I_x$ y esta relación también es la probabilidad promedio por captura. El término tiene signo negativo para indicar que la intensidad del haz disminuye.

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{ds}{S} \quad (\text{C.1})$$

Recordemos que ds es la suma de las áreas de captura para cada partícula dentro de la sección; puede ser por eso proporcional al número de partículas $ds = \alpha dn$; siendo dn el número de partículas dentro de la sección y α una

constante de proporcionalidad, que se puede llamar sección transversal de captura. Considerando las ecuaciones e integrando de 0 a n.

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{\alpha \cdot dn}{S} \quad (C.2)$$

Queda

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha \cdot n}{S} \quad (C.3)$$

Luego de convertir los logaritmos a base 10 e invirtiendo la fracción para cambiar de signo, se obtiene:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \cdot n}{2,303 \cdot S} \quad (C.4)$$

Siendo n el número total de partículas dentro del bloque.

La sección transversal S se puede expresar en términos del volumen del bloque en cm^3 y su longitud en cm , entonces $S = V/b$

Sustituyendo en la ecuación anterior, da:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \cdot n \cdot b}{2,303 \cdot V} \quad (C.5)$$

Se nota que n/V tiene las unidades de concentración (esto es número de partículas por cm^3), se puede convertir a moles por litro.

El número de moles es

$$\frac{n \text{ partículas}}{6,02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}} \quad (C.6)$$

En mol/l:

$$c = \frac{n}{6,02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{V [\text{cm}^3]} \quad (\text{C.7})$$

Combinando

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{6,02 \times 10^{23} \cdot \alpha \cdot b \cdot c}{2,303 \cdot 1000} \quad (\text{C.8})$$

Finalmente, las constantes de esta ecuación se pueden reunir en una única constante: ξ

$$\log \frac{I_0}{I} = \xi \cdot b \cdot c = A \quad (\text{C.9})$$

Anexo D

Informes de Medición de los Filtros Patrones usados en la calibración.

Informe del filtro MT-FOHM-01

Página 1 de 4

MetAs
Metrólogos Asociados

Apasionados por la Metrología

Centro de Metrología

INFORME DE MEDICIÓN

Measurement Certificate

MO-OPT904/11

Cliente Centro:		MR. Material de Referencia (VIM3 5.13) RM. Referencia Material	
Nombre: Kossido S. A. C.		Tipo: Filtro de óxido de bafnia.	
Domicilio: Jr. Chota # 1161 Lima I, Perú.		Marca: Agilent Technologies.	
Fecha de Recepción: Nuevo		Modelo: S/N	
Fecha de Medición: 2011-04-28		Número de Serie: 10030200	
Identificación: S/N			
Resultados de la Medición:		Longitud de Onda (λ)	
Measurement Results:		nm	
Instituto de Metrología y Patrón Metros Measurement Laboratory		=021	

Condiciones de Referencia (VIM3 4.11): El material de referencia se midió en las instalaciones de: *MetAs-Óptica*

Condiciones Ambientales:
 Environment Conditions: *Patrones* *1.000 mm*
 Temperatura Ambiente: 20.0 °C ± 0.5 °C
 Humedad Relativa: 29 %RH ± 3 %RH

Procedimientos de Medición (VIM3 2.6) y: MA-TEC01-06-09. Evaluación y expresión de incertidumbres
 MA-TEC02-09-09. Elaboración de informes de calibración
 MA-TEC03-05-10. Medición de espesores de referencia por el método de asignación

Patrones de Referencia (VIM3 5.6):				Trazabilidad Metrológica (VIM3 2.41E)		Incertidumbre ISO/IEC 6959:	
Identificación:	Tipo:	Intervalo:	Incertidumbre:	Nacional:	Referencia:	Certificado:	CBC ¹ :
MA-FOHM0106	Filtro de óxido de bafnia	230...700 nm	± 0.05 nm	CENAM	MetAs-Óptica	230...700 nm	± 0.05 nm
MA-FOHM0109	Filtro de óxido de bafnia	400...895 nm	± 0.05 nm	CENAM	MetAs-Óptica	400...895 nm	± 0.05 nm
MA-FDM0106	Filtro de Densidad Óptica	1.3 % y 1.5 %	± 0.02 %	CENAM	MetAs-Óptica	1.3 % y 1.5 %	± 0.02 %
MA-FDM0206	Filtro de Densidad Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %	CENAM	MetAs-Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %
MA-FDM0209	Filtro de Densidad Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %	CENAM	MetAs-Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %
MA-FDM0807	Filtro de Densidad Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %	CENAM	MetAs-Óptica	1.30 % y 0.1 %	± 0.02 %
MA-ECV0107	Espejo reflectante	190...900 nm	± 0.05 nm	CENAM	MetAs-Óptica	190...900 nm	± 0.05 nm

Este Informe de Medición cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC 17025 y está en concordancia con los requisitos de ISO 9001

Medición por: *[Firma]* Autorizó Informe: *[Firma]* Fecha de la Emisión: 2011-05-05
 O. en A. Cecilia Lugo Nabor Ing. Ma. del Rosario González Olivares
 Metrologo Responsable Laboratorio Óptica
 MetAs, S.A. de C.V.

Internet: www.metras.mx Email: metras@metras.mx
 Matriz: (341) 4 13 61 23 con tres líneas
 Antonio Caso # 246, Colonia: Centro, 49 000, Cd. Guzmán, Municipio: Zapotlán El Grande, Jalisco, México
 MetAs-Óptica: (442) 2 23 45 27, Plaza del Perpetuo Socorro # 110-B, Colonia: Plazas del Sol, 1a Sección, 76 090, Querétaro, Oro, México
 MetAs-CAST-Dimensional: (33) 36 32 65 62, Salvador Vargas # 2031, Colonia: Paseos del Sol, 45 070, Zapopan, Jalisco, México

Informe del filtro MT-FOHM-01

Página 2 de 4.

Informe de Medición

MO-OPT904/11

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Procedimiento: Las longitudes de onda de las bandas del filtro de óxido de holmio, fueron determinadas en función de los mínimos de transmitancia; para ello, una línea base es evaluada al 100 % de intensidad en un intervalo espectral de 230 nm a 700 nm (región ultravioleta y visible del espectro electromagnético), usando como referencia el aire. Se realizaron tres mediciones para el filtro, reportándose el promedio.

Parámetros Espectrales

Intervalo de medición de la escala fotométrica (τ):	0 % a 100 %
Intervalo de medición de la escala de longitud de onda (λ):	230 nm a 700 nm
Ancho de banda espectral (ABE):	1 nm, 2 nm y 5 nm
Resolución para la escala de longitud de onda (λ):	0,01 nm
Incremento de longitud de onda:	0,05 nm
Velocidad de barrido:	90 nm/min
Tiempo promedio de la señal:	0,033 segundos

Cuadro (tabla) de Medición:

Magnitud (VIM3 1.1): Longitud de onda

Modo: Reproducción

ABE 1 nm		ABE 2 nm		ABE 5 nm	
Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.27)	Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.27)	Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.27)
nm	nm	nm	nm	nm	nm
279,45	±0,20	279,48	±0,13	*	-
287,63	±0,13	287,87	±0,13	*	-
334,05	±0,13	334,07	±0,13	334,02	±0,25
360,95	±0,13	361,05	±0,13	361,12	±0,21
385,95	±0,21	386,20	±0,13	*	-
418,67	±0,13	418,83	±0,13	418,73	±0,23
445,75	±0,13	445,97	±0,13	446,48	±0,20
453,65	±0,13	453,75	±0,13	*	-
460,13	±0,13	460,22	±0,13	460,43	±0,20
474,07	±0,13	473,90	±0,15	*	-
484,33	±0,13	484,55	±0,14	485,68	±0,26
536,32	±0,15	536,58	±0,13	536,83	±0,24
637,78	±0,17	637,78	±0,16	637,85	±0,23

Los valores de la magnitud e incertidumbres de medición son resultado del promedio de las mediciones.

* No se localiza banda con mínimo de transmisión debido al incremento de ABE.

© 2011 Metrologos Asociados

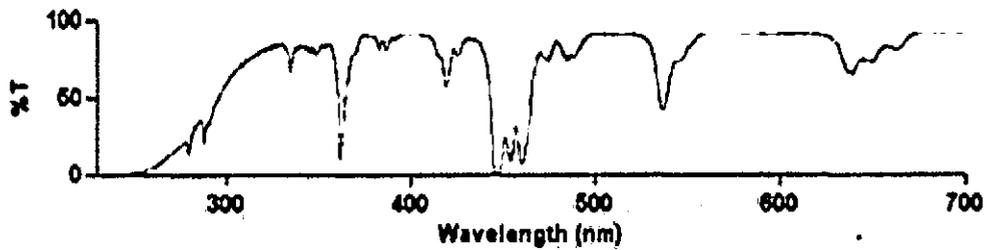
Archivo: MO-OPT904-11

Página 2 de 4

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Curva de Medición:

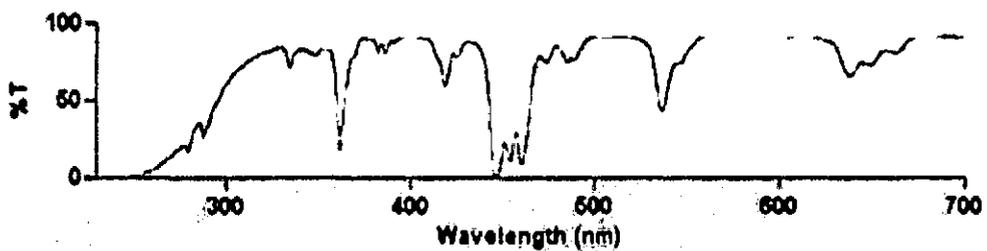
ABE : 1 nm



Graph 33 - FOH ABE 1 nm vn 2

X: 322.4886, Y: 89.3617

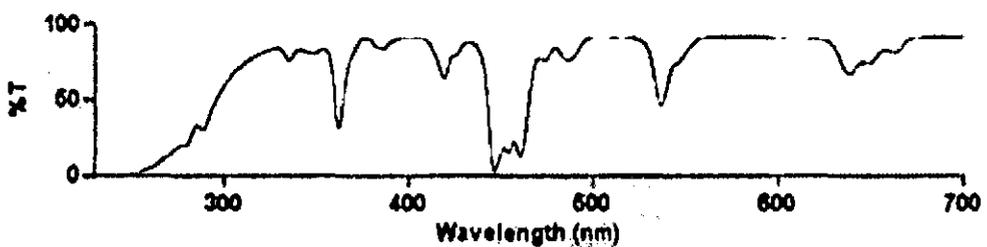
ABE : 2 nm



Graph 2 - FOH ABE 2 nm vn 1

X: , Y:

ABE : 5 nm



Graph 5 - FOH ABE 5 nm vn 1

X: , Y:

Handwritten signature

Handwritten signature

Declaraciones Generales de la Medición

El procedimiento de medición empleado en el presente informe de medición, se basa en las recomendaciones de ASTM E275-93 y publicaciones técnicas CNM-MFO-PT-001 y CNM-MFO-PT-002.

VIM3: Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología, tercera edición (ISO/IEC Guide 99:2007)

MR, Material de Referencia (VIM3 5.13): Material, suficientemente homogéneo y estable con relación a una o más propiedades, usado en calibración, en la asignación de un valor a otro material, o en el aseguramiento de la calidad.

Este Informe de Medición (Certificado) cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC-17025:2005 y equivalencias nacionales y extranjeras, y está en concordancia con los requisitos de: ISO-9001, ISO/TS-16949, ISO-10012, ISO-14001; ISO/IEC-17020, ISO-15189, ISO/IEC Guide 43, ISO/IEC Guide 62, entre otras.

Todas las incertidumbres declaradas en este Informe de Medición son expresadas para un factor de cobertura $k = 2$ (aproximadamente 95% de probabilidad de cobertura (VIM3 2.37) (6 nivel de confianza) suponiendo distribución normal), y han sido evaluadas en base a: ISO/IEC Guide 98:1995 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)". La evaluación de incertidumbres ha considerado las siguientes fuentes de incertidumbre: patrones de referencia, sistema de calibración y repetibilidad de las mediciones del material de referencia.

La Incertidumbre de Medición Informada no necesariamente refleja la capacidad técnica real del laboratorio MetAs. Dado el carácter administrativo de la acreditación, la Incertidumbre de Medición Informada es al menos igual a la CMC acreditada (Capacidad de Medición y Calibración).

Respecto al uso del *error total* (VIM3 Introducción 0.1 párrafo 6) también conocido como *incertidumbre sin aplicar correcciones* (GUM 6.3.1 y F.2.4.5). Es necesario precisar que para obtener la *mejor capacidad de medición* que se puede lograr con el *material de referencia medido*, esta está limitada por la *incertidumbre de medición* que ampara este Informe de Medición, es necesario que el cliente corrija el valor de la magnitud por todos los *efectos sistemáticos* de su *proceso de medición*, como pueden ser: *errores sistemáticos* como: *curva de ajuste*, *curva de calibración*, *error de ajuste*, *sesgo de medida*, *error de cero*, *error en el punto de control*, *deriva instrumental*, y condiciones de operación diferentes a las *condiciones de referencia*, etc. En su defecto su *capacidad de medición* estará en términos del *error total*, acumulando a, o agrandando la, *incertidumbre de medición*, por todos los *efectos sistemáticos* antes mencionados, obteniendo entonces la *incertidumbre sin aplicar correcciones*.

Los resultados de este Informe de Medición son válidos únicamente para el material de referencia indicado y bajo las condiciones de referencia declaradas.

Este Informe de Medición no debe ser copiado parcialmente, solo en su totalidad y será válido únicamente en su forma original, con las firmas del personal responsable por la medición, el sello marcado en cada una de sus hojas y la etiqueta de medición colocada en el material de referencia.

El lapso de confirmación metrológica del material de referencia es responsabilidad del cliente, se recomienda que su determinación se base en la norma ISO 10012, la guía H.AC-G24 y el documento OIML D 10.

Para consultar las capacidades de medición y calibración, intervalos, incertidumbres, acreditaciones y cartas de trazabilidad, de los laboratorios del Centro de Metrología MetAs, favor de ingresar al sitio de Internet www.metas.mx, en el cual encontrará esta información siempre vigente y disponible para usted.

Cualquier duda, comentario, sugerencia o queja en relación con este servicio, o el contenido de este Informe de Medición, favor de comunicarse con: calidad@metas.mx.

Informe del filtro MT-FODM-01

Página 1 de 4.

MetAs
Metrólogos Asociados

Apasionados por la Metrología

Centro de Metrología

INFORME DE MEDICIÓN

Measurement Certificate

MO-OPT905/11

Cliente Customer		MR, Material de Referencia (VIM3 5.13) RM, Reference Material	
Nombre:	Kossodo S. A. C.	Tipo:	Filtro de óxido de didimio.
Domicilio:	Jr. Chota # 1161 Lima 1, Perú.	Marca:	Agilent Technologies.
Fecha de Recepción:	Nuevo	Modelo:	S/N
Fecha de Medición:	2011-04-28	Número de Serie:	10030200
		Identificación:	S/N
Resultados de la Medición:		Longitud de Onda (λ).	
Measurement Results:		nm	
Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26) Maximum Measurement Uncertainty:		±0.45	

Condiciones de Referencia (VIM3 4.11): El material de referencia se midió en las instalaciones de: *MetAs-Óptica*.

Condiciones Ambientales:

Environment Conditions: *Presión:* ± 10% (p - 0.5 Pa)
 Temperatura Ambiente: 20,0 °C ± 0,5 °C
 Humedad Relativa: 29 %HR ± 3 %HR

Procedimientos de Medición (VIM3 2.6) y Measurement Procedures: MA-TEC01-06/09. Evaluación y expresión de incertidumbres
 MA-TEC02-09/09. Elaboración de informes de calibración
 MO-OPT02-05/10. Medición de materiales de referencia por el método de asignación

Patrones de Referencia (VIM3 5.6):				Trazabilidad Metrológica (VIM3 2.41):			Acreditamiento ISO/IEC 17025:	
Identificación:	Tipo:	Intervalo:	Incertidumbre:	Nacional:	Referencia:	Certificado:	Intervalo Acreditado:	CMC':
MO-FOH01/06	Filtro de Óxido de Teluro	230...700 nm	±0.08 nm	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-021-2010	230...898 nm	±0.08 nm ±0.47 nm
MO-FODE1/06	Filtro de Óxido de Didimio	400...898 nm	±0.08 nm	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-020-2010	230...898 nm	±0.08 nm ±0.47 nm
MO-FDN01/06	Filtro de Densidad Neutra	τ : 3 % y α : 1,5	α ±0,0018, τ ±0,02 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-127-2008	τ : 1 % a 92 % α : 0,01 a 1,8	α : ±0,0014 ±0,002 % τ : ±0,0017 ±0,27 %
MO-FDN02/06	Filtro de Densidad Neutra	τ : 30 % y α : 0,5	α ±0,0014, τ ±0,08 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-127-2008	τ : 1 % a 92 % α : 0,01 a 1,8	α : ±0,0014 ±0,002 % τ : ±0,0017 ±0,27 %
MO-FDN03/06	Filtro de Densidad Neutra	τ : 50 % y α : 0,3	α ±0,0014, τ ±0,11 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-127-2008	τ : 1 % a 92 % α : 0,01 a 1,8	α : ±0,0014 ±0,002 % τ : ±0,0017 ±0,27 %
MO-FDN08/07	Filtro de Densidad Neutra	τ : 90 % y α : 0,03	α ±0,0013, τ ±0,27 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-MR-530-104-2009	τ : 1 % a 92 % α : 0,01 a 1,8	α : ±0,0014 ±0,002 % τ : ±0,0017 ±0,27 %
MO-EUV01/07	Espectrofluorimetro UV-VIS	190...900 nm	λ : ±0,08 nm, α : ±0,0014 τ : ±0,0201 %	CENAM	MetAs-Óptica	MO-OPT568/10	λ : 190...900 nm α : 100 %, τ : 0	λ : ±0,13 ±0,47 nm α : ±0,0013 ±0,0062 τ : ±0,02 % ±0,31 %

Este Informe de Medición cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC-17025 y está en concordancia con los requisitos de ISO-9001

Medido por:  Autorizó Informe:  Fecha de la Emisión: 2011-05-03

Q. en A. Cecilia Lugo Nabor
Metrólogo

Ing. Ma. del Rosario González Olvera
Responsable Laboratorio Óptica

sello

MetAs, S.A. de C.V.

Internet: www.metas.mx

E-mail: metas@metas.mx

Matriz: (341) 4 13 61 23 con tres líneas

Antonio Caso # 246, Colonia: Centro, 49 000, Cd. Guzmán, Municipio: Zapotlán El Grande, Jalisco, México

MetAs-Óptica: (442) 2 23 45 27, Plaza del Perpetuo Socorro # 110-B, Colonia: Plazas del Sol, 1a Sección, 76 090, Querétaro, Qro. México

MetAs-CAST-Dimensional: (33) 36 32 88 82, Salvador Vargas # 3031, Colonia: Paseos del Sol, 45 070, Zapopan, Jalisco, México

Archivo: MO-OPT905-11

Página 1 de 4

Informe del filtro MT-FODM-01

Página 2 de 4.

Informe de Medición

MO-OPT905/11

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Procedimiento: Las longitudes de onda de las bandas del filtro de óxido de didimio, fueron determinadas en función de los mínimos de transmitancia; para ello, una línea base es evaluada al 100 % de intensidad en un intervalo espectral de 400 nm a 900 nm (región visible del espectro electromagnético), usando como referencia el aire. Se realizaron tres mediciones para el filtro, reportándose el promedio.

Parámetros Espectrales	
Intervalo de medición de la escala fotométrica (τ):	0 % a 100 %
Intervalo de medición de la escala de longitud de onda (λ):	400 nm a 900 nm
Ancho de banda espectral (ABE):	1 nm, 2 nm y 5 nm
Resolución para la escala de longitud de onda (λ):	0,01 nm
Incremento de longitud de onda:	0,05 nm
Velocidad de barrido:	90 nm/min
Tiempo promedio de la señal:	0,033 segundos

Cuadro (tabla) de Medición:

Magnitud (VIM3 1.1): Longitud de onda

Modo: Reproducción

ABE 1 nm		ABE 2 nm		ABE 5 nm	
Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición ¹ (VIM3 2.27)	Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición ¹ (VIM3 2.27)	Valor de la Magnitud	Incertidumbre de Medición ¹ (VIM3 2.27)
nm	nm	nm	nm	nm	nm
431,37	±0,13	431,78	±0,13	*	-
440,90	±0,13	440,95	±0,13	*	-
472,95	±0,14	*	-	*	-
481,58	±0,13	481,58	±0,13	480,90	±0,21
513,73	±0,17	513,83	±0,13	514,00	±0,13
529,33	±0,13	529,33	±0,13	529,33	±0,13
573,43	±0,16	573,67	±0,14	574,70	±0,14
585,47	±0,27	585,53	±0,27	585,78	±0,26
629,27	±0,31	629,28	±0,31	629,42	±0,23
684,70	±0,18	684,83	±0,23	685,10	±0,14
739,47	±0,29	740,98	±0,19	740,73	±0,16
748,92	±0,17	748,93	±0,15	748,77	±0,13
807,23	±0,24	807,35	±0,17	807,32	±0,18
879,73	±0,45	881,00	±0,40	879,75	±0,49

Los valores de la magnitud e incertidumbres de medición son resultado del promedio de las mediciones.

* No se localiza banda con mínimo de transmisión debido al incremento de ABE.

© 2011 Metrologos Asociados

Archivo: MO-OP1905-11

Página 2 de 4

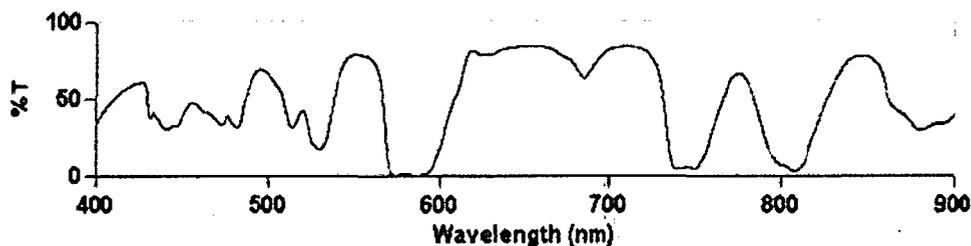
OC

PR

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Curva de Medición:

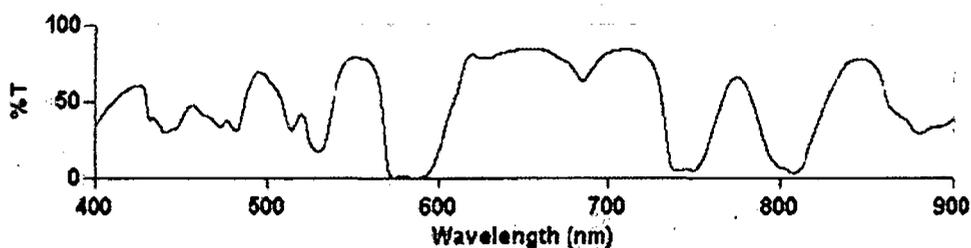
ABE = 1 nm



Graph 2 - FOH v m 1

X: 419.678, Y: 90.42553

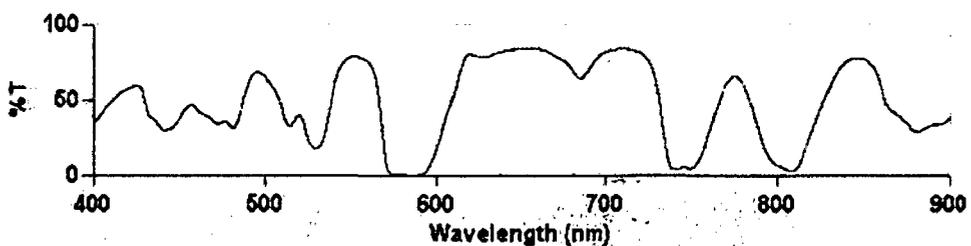
ABE = 2 nm



Graph 5 - FOH ABE 2 nm v m 1

X, Y:

ABE = 5 nm



Graph 8 - FOH ABE 5 nm v m 1

X: 408.9445, Y: 55.31915

Handwritten signature

Handwritten signature

Informe del filtro MT-FODM-01

Página 4 de 4.

Informe de Medición

MO-OPT905/11

Declaraciones Generales de la Medición

El procedimiento de medición empleado en el presente informe de medición, se basa en las recomendaciones de ASTM-E275-93 y publicaciones técnicas CNM-MFO-PT-001 y CNM-MFO-PT-002.

VIM3: Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología, tercera edición (ISO/IEC Guide 99:2007)

MR, Material de Referencia (VIM3 5.13): Material, suficientemente homogéneo y estable con relación a una o más propiedades, usado en calibración, en la asignación de un valor a otro material, o en el aseguramiento de la calidad.

Este *Informe de Medición* (Certificado) cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC-17025:2005 y equivalencias nacionales y extranjeras, y está en concordancia con los requisitos de: ISO-9001, ISO/TS-16949, ISO-10012, ISO-14001; ISO/IEC-17020, ISO-15189, ISO/IEC Guide 43, ISO/IEC Guide 62, entre otras.

Todas las incertidumbres declaradas en este *Informe de Medición* son expresadas para un factor de cobertura $k = 2$ (aproximadamente 95% de probabilidad de cobertura (VIM3 2.37) (ó nivel de confianza) suponiendo distribución normal), y han sido evaluadas en base a: ISO/IEC Guide 98:1995 "*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*". La evaluación de incertidumbres ha considerado las siguientes fuentes de incertidumbre: patrones de referencia, sistema de calibración y repetibilidad de las mediciones del material de referencia.

¹ La Incertidumbre de Medición informada no necesariamente refleja la capacidad técnica real del laboratorio MetAs. Dado el carácter administrativo de la acreditación, la Incertidumbre de Medición informada es al menos igual a la CMC acreditada (Capacidad de Medición y Calibración).

Respecto al uso del *error total* (VIM3 Introducción 0.1 párrafo 6) también conocido como *incertidumbre sin aplicar correcciones* (GUM 6.3.1 y F.2.4.5). Es necesario precisar que para obtener la *mejor capacidad de medición* que se puede lograr con el *material de referencia medido*, esta está limitada por la *incertidumbre de medición* que ampara este Informe de Medición, es necesario que el cliente corrija el valor de la magnitud por todos los *efectos sistemáticos* de su *proceso de medición*, como pueden ser: *errores sistemáticos* como: *curva de ajuste*, *curva de calibración*, *error de ajuste*, *sesgo de medida*, *error de cero*, *error en el punto de control*, *deriva instrumental*, y condiciones de operación diferentes a las *condiciones de referencia*, etc. En su defecto su *capacidad de medición* estará en términos del *error total*, acumulando a, o agrandando la *incertidumbre de medición*, por todos los *efectos sistemáticos* antes mencionados, obteniendo entonces la *incertidumbre sin aplicar correcciones*.

Los resultados de este *Informe de Medición* son válidos únicamente para el material de referencia indicado y bajo las condiciones de referencia declaradas.

Este *Informe de Medición* no debe ser copiado parcialmente, solo en su totalidad y será válido únicamente en su forma original, con las firmas del personal responsable por la medición, el sello marcado en cada una de sus hojas y la etiqueta de medición colocada en el material de referencia.

El lapso de confirmación metrológica del material de referencia es responsabilidad del cliente, se recomienda que su determinación se base en la norma ISO 10012, la guía ILAC-G24 y el documento OIML D 10.

Para consultar las capacidades de medición y calibración, intervalos, incertidumbres, acreditaciones y cartas de trazabilidad, de los laboratorios del Centro de Metrología MetAs, favor de ingresar al sitio de Internet www.metas.mx, en el cual encontrará esta información siempre vigente y disponible para usted.

Cualquier duda, comentario, sugerencia o queja en relación con este servicio, o el contenido de este *Informe de Medición*, favor de comunicarse con: calidad@metas.mx.

© 2 011 Metrólogos Asociados

Archivo: MO-OPT905-11

Página 4 de 4

INFORME DE MEDICIÓN

Measurement Certificate

MO-OPT942/11

Cliente Customer		MR, Material de Referencia (VIM3 5.13) RM, Reference Material	
Nombre:	Kossodo S. A. C.	Tipo:	Juego de Filtros de Densidad Neutra.
Domicilio:	Jr. Chota # 1161 Lima 1, Perú.	Marca:	Starna Cells, Inc.
Fecha de Recepción:	Nuevo	Modelo:	S/N
Fecha de Medición:	2011-06-15	Número de Serie:	S/N
		Identificación:	S/N

Resultados de la Medición:	Absorbancia (α)	Transmitancia (τ)
Measurement Results:	(I)	%
	±0.0035	±0.24
Incertidumbre de Medición (VIM3 2.20 Maximum) Maximum Instrumental Uncertainty:		

Condiciones de Referencia (VIM3 4.11): El material de referencia se midió en las instalaciones de: *MetAs-Optica*.

Condiciones Ambientales:

Environment Conditions:	Presión:	±0.0010 (±0.2 %)
Temperatura Ambiente:	20,0 °C	±0.5 °C
Humedad Relativa:	33 %HR	±3 %HR

Procedimientos de Medición (VIM3 2.6) MA-TEC01-06/09. Evaluación y expresión de incertidumbres
 Measurement Procedures MA-TEC02-09/09. Elaboración de informes de calibración
 MO-OPT02-05/10. Medición de materiales de referencia por el método de asignación

Patrones de Referencia (VIM3 5.6):				Trazabilidad Metrológica (VIM3 2.41):			Acreditamiento ISO/IEC 17025:	
Identificación:	Tipo:	Intervalo:	Incertidumbre:	Nacional:	Referencia:	Certificado:	Intervalo Acreditado:	CMC ¹ :
MO-FOH01/06	Filtro de Óxido de Helio	230...700 nm	±0.08 nm	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-021/2010	230...898 nm	±0.08 nm ±0.47 nm
MO-FOD01/06	Filtro de Óxido de Dóxido	400...898 nm	±0.08 nm	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-030/2010	230...898 nm	±0.08 nm ±0.47 nm
MO-FDN01/06	Filtro de Densidad Neutra	τ: 3 % y α: 1,5	±0.0018, ±0.02 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-050/2010	τ: 1 % a 97 % α: 0.01 a 1.8	±0.0014 ±0.02 % ±0.017 ±0.27
MO-FDN02/06	Filtro de Densidad Neutra	τ: 30 % y α: 0,5	±0.0014, ±0.08 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-230/2010	τ: 1 % a 97 % α: 0.01 a 1.8	±0.0014 ±0.02 % ±0.017 ±0.27
MO-FDN03/06	Filtro de Densidad Neutra	τ: 50 % y α: 0,3	±0.0014, ±0.11 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-250/2010	τ: 1 % a 97 % α: 0.01 a 1.8	±0.0014 ±0.02 % ±0.017 ±0.27
MO-FDN08/07	Filtros de Densidad Neutra	τ: 90 % y α: 0,03	±0.0013, ±0.27 %	CENAM	MetAs-Óptica	CNM-AGR-520-104/2009	τ: 1 % a 97 % α: 0.01 a 1.8	±0.0014 ±0.02 % ±0.017 ±0.27
MO-EUV01/07	Espectroscopio UV-VIS	190...900 nm	λ: ±0.05 nm α: ±0.0014 τ: ±0.0201 %	CENAM	MetAs-Óptica	MO-OPT906/11	λ: 190...900 nm α: 0.0015 τ: ±0.072 %	±0.47 nm ±0.0362 ±0.315%

Este Informe de Medición cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC-17025 y está en concordancia con los requisitos de ISO-9001

Medido por:

Autorizó Informe:

Fecha de la Emisión:

2011-06-20


 Q. en A. Cecilia Lugo Nabor
 Metrólogo


 Ing. Ma. del Rosario González Olvera
 Responsable Laboratorio Óptica

sello

Internet: www.metas.mx

MetAs, S.A. de C.V.

E-mail: metas@metas.mx

Matriz: (341) 4 13 61 23 con tres líneas

Antonio Caso # 246, Colonia: Centro, 49 000, Cd. Guzmán, Municipio: Zapotlán El Grande, Jalisco, México

MetAs-Óptica: (442) 2.23 45 27, Plaza del Perpetuo Socorro # 110-B, Colonia: Plazas del Sol, 1a Sección, 76090, Querétaro, Oro. México

MetAs-CAST-Dimensional: (33) 36 32 88 82, Salvador Vargas # 3031, Colonia: Paseos del Sol, 45 070, Zapopan, Jalisco, México

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Procedimiento: Los filtros de densidad neutra fueron medidos en la región visible de espectro electromagnético: realizando un barrido espectral de 400 nm a 750 nm; para ello, una línea base es evaluada al 100 % de intensidad, usando como referencia el aire. Se realizaron tres mediciones para cada filtro, reportándose el promedio.

Parámetros Espectrales	
Intervalo de medición de la escala fotométrica :	0 % a 100 % τ y 0 α a 2 α
Intervalo de medición de la escala de longitud de onda (λ):	400 nm a 750 nm
Ancho de banda espectral (ABE):	1 nm
Resolución para la escala fotométrica :	0,0001 % τ y 0,0001 α
Incremento de longitud de onda (λ):	0,05 nm
Velocidad de barrido:	90 nm/min
Tiempo promedio de la señal:	0,033 segundos

Cuadro (tabla) de Medición:

Magnitud (VIM3 1.1): Absorbancia.

Modo: Reproducción

Longitud de Onda	1%		10%		50%	
	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)
nm	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)
400	2,3265	$\pm 0,0035$	1,1001	$\pm 0,0035$	0,3381	$\pm 0,0017$
440	2,1058	$\pm 0,0026$	1,0361	$\pm 0,0023$	0,3413	$\pm 0,0016$
450	2,0450	$\pm 0,0024$	1,0020	$\pm 0,0023$	0,3233	$\pm 0,0017$
465	1,9737	$\pm 0,0021$	0,9657	$\pm 0,0021$	0,3031	$\pm 0,0016$
500	2,0328	$\pm 0,0022$	1,0120	$\pm 0,0020$	0,3155	$\pm 0,0016$
546,1	2,0108	$\pm 0,0021$	0,9957	$\pm 0,0021$	0,3057	$\pm 0,0015$
590	2,0470	$\pm 0,0020$	1,0349	$\pm 0,0020$	0,3274	$\pm 0,0018$
600	2,0283	$\pm 0,0025$	1,0277	$\pm 0,0020$	0,3283	$\pm 0,0015$
635	1,9373	$\pm 0,0020$	0,9876	$\pm 0,0020$	0,3317	$\pm 0,0018$
650	1,9001	$\pm 0,0022$	0,9771	$\pm 0,0022$	0,3367	$\pm 0,0022$
700	1,5928	$\pm 0,0018$	0,8113	$\pm 0,0018$	0,3110	$\pm 0,0015$
750	1,4646	$\pm 0,0024$	0,7667	$\pm 0,0019$	0,3438	$\pm 0,0018$

Los valores de la magnitud e incertidumbres de medición son resultado del promedio de las mediciones.

Informe del filtro MT-FDEN-01/02/03

Página 3 de 5.

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Cuadro (tabla) de Medición:

Magnitud (VIM3 1.1): Transmitancia.

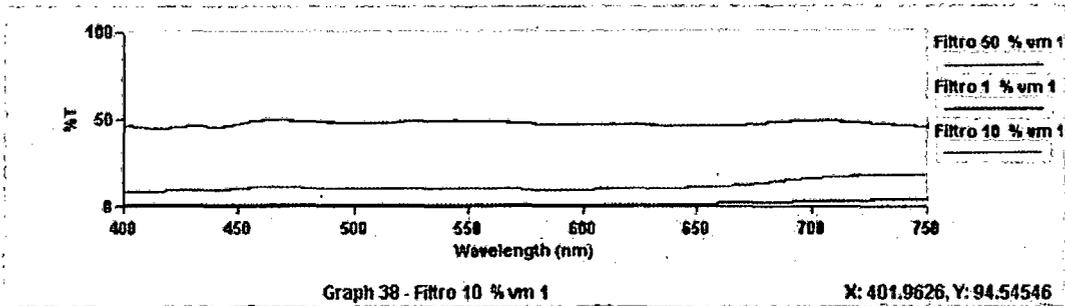
Modo: Reproducción

Longitud de Onda	1%		10%		50%	
	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)	Valor de la Magnitud (VIM3 1.19)	Incertidumbre de Medición (VIM3 2.26)
nm	%	%	%	%	%	%
400	0.4716	±0,0720	7,9418	±0,0720	45,9048	±0,1963
440	0.7838	±0,0720	9,2016	±0,0720	45,5729	±0,1661
450	0.9016	±0,0720	9,9543	±0,0720	47,5002	±0,1925
465	1.0625	±0,0720	10,8210	±0,0720	49,7621	±0,1868
500	0.9272	±0,0720	9,7281	±0,0720	48,3659	±0,1800
546.1	0.9753	±0,0720	10,0988	±0,0720	49,4655	±0,1768
590	0.8975	±0,0720	9,2281	±0,0720	47,0546	±0,2065
600	0.9368	±0,0720	9,3829	±0,0720	46,9540	±0,1775
635	1.1552	±0,0720	10,2897	±0,0720	46,5886	±0,2006
650	1.2585	±0,0720	10,5417	±0,0720	46,0615	±0,2445
700	2,5541	±0,0720	15,4415	±0,0720	48,8645	±0,1803
750	3,4308	±0,0720	17,1122	±0,0720	45,3129	±0,1975

Los valores de la magnitud e incertidumbres de medición son resultado del promedio de las mediciones.

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN

Curvas de Medición:



ac

RS

Declaraciones Generales de la Medición

El procedimiento de medición empleado en el presente informe de medición, se basa en las recomendaciones de ASTM-E275-93 y publicaciones técnicas CNM-MFO-PT-001 y CNM-MFO-PT-002.

VIM3: Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología, tercera edición (ISO/IEC Guide 99:2007)

MR, Material de Referencia (VIM3 5.13): Material, suficientemente homogéneo y estable con relación a una o más propiedades, usado en calibración, en la asignación de un valor a otro material, o en el aseguramiento de la calidad.

Este *Informe de Medición (Certificado)* cumple con los requisitos de la norma internacional ISO/IEC-17025:2005 y equivalencias nacionales y extranjeras, y está en concordancia con los requisitos de: ISO-9001, ISO/TS-16949, ISO-10012, ISO-14001; ISO/IEC-17020, ISO-15189, ISO/IEC Guide 43, ISO/IEC Guide 62, entre otras.

Todas las incertidumbres declaradas en este *Informe de Medición* son expresadas para un factor de cobertura $k = 2$ (aproximadamente 95% de probabilidad de cobertura (VIM3 2.37) (6 nivel de confianza) suponiendo distribución normal), y han sido evaluadas en base a: ISO/IEC Guide 98:1995 "*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*". La evaluación de incertidumbres ha considerado las siguientes fuentes de incertidumbre: patrones de referencia, sistema de calibración y repetibilidad de las mediciones del material de referencia.

¹ La Incertidumbre de Medición informada no necesariamente refleja la capacidad técnica real del laboratorio MetAs. Dado el carácter administrativo de la acreditación, la Incertidumbre de Medición informada es al menos igual a la CMC acreditada (Capacidad de Medición y Calibración).

Respecto al uso del *error total* (VIM3 Introducción 0.1 párrafo 6) también conocido como *incertidumbre sin aplicar correcciones* (GUM 6.3.1 y F.2.4.5). Es necesario precisar que para obtener la *mejor capacidad de medición* que se puede lograr con el *material de referencia medido*, esta está limitada por la *incertidumbre de medición* que ampara este Informe de Medición, es necesario que el cliente corrija el valor de la magnitud por todos los *efectos sistemáticos* de su *proceso de medición*, como pueden ser: *errores sistemáticos* como: *curva de ajuste, curva de calibración, error de ajuste, sesgo de medida, error de cero, error en el punto de control, deriva instrumental*, y condiciones de operación diferentes a las *condiciones de referencia*, etc. En su defecto su *capacidad de medición* estará en términos del *error total*, acumulando a, o agrandado la, *incertidumbre de medición*, por todos los *efectos sistemáticos* antes mencionados, obteniendo entonces la *incertidumbre sin aplicar correcciones*.

Los resultados de este *Informe de Medición* son válidos únicamente para el material de referencia indicado y bajo las condiciones de referencia declaradas.

Este *Informe de Medición* no debe ser copiado parcialmente, solo en su totalidad y será válido únicamente en su forma original, con las firmas del personal responsable por la medición, el sello marcado en cada una de sus hojas y la etiqueta de medición colocada en el material de referencia.

El lapso de confirmación metroológica (intervalo de remediación) del material de referencia es responsabilidad del cliente, se recomienda que su determinación se base en la norma ISO 10012, la guía ILAC-G24 y el documento OIML D 10.

Para consultar las capacidades de medición y calibración, intervalos, incertidumbres, acreditaciones y cartas de trazabilidad, de los laboratorios del Centro de Metrología MetAs, favor de ingresar al sitio de Internet www.metas.mx, en el cual encontrará esta información siempre vigente y disponible para usted.

Cualquier duda, comentario, sugerencia o queja en relación con este servicio, o el contenido de este *Informe de Medición*, favor de comunicarse con: calidad@metas.mx.

A continuación el Certificados de Calibración del Filtro MT-FDEN-04 del 90%, perteneciente a un set de filtros de la marca Starna.



Starna Scientific Ltd
52/54 Fowler Rd
HAINAULT
Essex IG6 3JT
England
Tel. +44 (0)20 8501 5550

Email: starna@starna.co.uk

Page Number 2 of 3

Certificate of Calibration and Traceability



0608

Neutral Density glass filters for use in the Visible region
of the spectrum to verify the Transmission and Absorbance scales

Neutral Density Filter Set

Certificate Number: 95637
 Calibration Date: 29 January 2012
 Expiration Date: 19 January 2014
 Set Serial Number: 16124
 Blank Serial Number: 34433

Description of Reference Material:

The reference filters are prepared from one of the following Schott specialty neutral glasses NG-3, NG-4, NG-5 or NG-11 depending on the nominal transmission required for each individual filter. All procedures are implemented in accordance with ISO/IEC 17025 and ISO Guide 34. Additional information can be found on the Starna web site at www.starna.com

Certified Values of Reference Material:

Each individual filter is measured against an air blank or empty filter holder as appropriate. The net absorbance and transmission values are measured at the following specific wavelengths: 440, 465, 546.1, 590 & 633 nm. The results and associated uncertainties at the 95% confidence level detailed below were obtained using the analytical procedures as detailed in NIST Special Publication 200-140.

The combined analytical and instrument uncertainties at the 95% confidence level are:
 In the range 0.0 to 1.0 Absorbance (100 - 10 T%) the expanded uncertainty = +/- 0.0027 A
 In the range 1.0 to 2.0 Absorbance (10 - 1 T%) the expanded uncertainty = +/- 0.0032 A
 In the range 2.0 to 3.0 Absorbance (1 - 0.3 T%) the expanded uncertainty = +/- 0.0059 A
 In the range 3.0 to 4.0 Absorbance (0.3 - 0.1 T%) the expanded uncertainty = +/- 0.011 A
 In the range 3.0 to 4.0 Absorbance (0.1 - 0.03 T%) the expanded uncertainty = +/- 0.019 A

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a level of confidence of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

Filter Serial Number	Reading Scale	440 nm	465 nm	546.1 nm	590 nm	633 nm
33611	Absorbance (A)	2.1600	2.0097	2.0311	2.0711	1.9592
	Transmittance (T%)	0.09	0.98	0.93	0.85	1.10
33599	Absorbance (A)	1.0249	0.9605	0.9915	1.0301	0.9821
	Transmittance (T%)	9.34	10.95	10.20	9.33	10.42
33559	Absorbance (A)	0.3109	0.2911	0.3056	0.3649	0.3754
	Transmittance (T%)	47.88	51.16	49.48	43.17	42.13
32344	Absorbance (A)	0.0421	0.0414	0.0403	0.0400	0.0397
	Transmittance (T%)	90.76	90.91	91.14	91.20	91.20

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurements to recognized national standards, and to units of measurement realized at the National Physical Laboratory, or other recognized standards laboratories.

Anexo E

Informe de Validación en fábrica del Espectrofotómetro R

Página 1 de 4

PG Instruments Limited

Alma Park, Wibtoft, Leicestershire, England, LE17 5BE
Tel: 00441455844443 Fax: 00441455844443 Email: info@pginstruments.com

Instrument Validation Certificate

*This certificate certifies that the instrument has been
Calibrated and tested to the manufacturers specification
Using certified optical standards and test equipment.*

Documents included: Instrument packing list
Customer and Instrument Information
Results Document
Results and spectrum printouts

Instrument model: T80+ **Serial no:** 19-1685-01-0238
Customer: KOSSODO S.A.C.
Date completed: 18.02.2011

Checked and Certified By: Brian N Day
Position: Technical Director

Signature: 

Instrument Validation

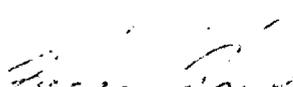
T80+

UV/Visible Spectrometer

Packing and Shipping List

Instrument Serial Number:	19-1885-01-0238
Instrument Voltage Setting:	110Volts AC / 220Volts AC

Quantity	Description	Packed
1	T80+ Main Unit	✓
1	Mains Cable US / Europe / English	✓
1	RS232 Interface Cable	✓
1	Black Block	✓
2	Quartz Cuvettes with Caps	✓
1	T80+ Operators Manual	✓
1	UV Win Software Manual	✓
1	UV Win Software Disk (If Ordered)	✓
1	20mm Fuse	✓
1	Spare Tungsten Lamp	✓

Checked by: 

Signed: 

 DC Instruments Limited

Instrument Validation

Customer and Instrument Information

Customer:	KOSSODO S.A.C.
Customer Address:	JR Chota 1161
	Lima
	Peru

Instrument Model:	T80+
Instrument Serial No:	19-1885-01-0238
Software Serial No:	0001-A879-BF37-CFA6-D70F
Warranty:	12 months

Packing List:	Checked	<input checked="" type="checkbox"/>
Results Document:	Checked	<input checked="" type="checkbox"/>
Results Printouts:	Checked	<input checked="" type="checkbox"/>
Date Completed:	18.02.2011	

Checked By: Brian Day

Position: Technical Director

Signed:



Instrument Validation

Validation Instrument Test Results
UV/Visible Spectrophotometers

Instrument Model No:	T80+
Instrument Serial No:	19-1885-01-0238
Date Tests Carried out:	03-02-2011

Test Description		Results	Pass	Fail
Wavelength accuracy	640.80nm	640.30nm	√	□
(Holmium Perchlorate)	536.60nm	536.30nm	√	□
	451.20nm	450.90nm	√	□
	360.80nm	360.80nm	√	□
	287.60nm	287.20nm	√	□
	241.20nm	240.90nm	√	□
Wavelength Accuracy	656.10nm	655.80nm	√	□
(Deuterium Lamp)	486.00nm	485.60nm	√	□
Photometric Accuracy Filter 2	440.00nm	0.250	√	□
(neutral Density Filters)	465.00nm	0.227	√	□
	546.10nm	0.237	√	□
	590.00nm	0.276	√	□
	635.00nm	0.284	√	□
Filter 3	440.00nm	0.497	√	□
	465.00nm	0.454	√	□
	546.10nm	0.466	√	□
	590.00nm	0.507	√	□
	635.00nm	0.502	√	□
Filter 4	440.00nm	1.000	√	□
	465.00nm	0.932	√	□
	546.10nm	0.949	√	□
	590.00nm	1.010	√	□
	635.00nm	0.984	√	□
Photometric Accuracy	350.00nm	0.617	√	□
(Potassium Dichromate)	313.00nm	0.828	√	□
	257.00nm	0.840	√	□
	235.00nm	0.724	√	□
Stray Light (Potassium Chloride)		2.06	√	□
Resolution (Toluene and Hexane)		1.52	√	□

Tests Carried Out By: **Frank Wei**

Signed: *Frank Wei*

 PG Instruments Limited

Apéndice 1

Prueba de F de Fisher para la Velocidad de Barridos

Vamos a considerar que las mediciones en la escala de Longitud de Onda necesitan ser tomadas a distintas velocidades, según el capítulo III, se ha tomado datos a 11 velocidades distintas, ahora para poder proponer una alternativa adecuada para la calibración de un espectrofotómetro y optimizar el tiempo de calibración, se hace una evaluación de los datos del capítulo III considerando tomar una desviación estándar únicamente de tres velocidades distintas pero equidistantes del universo de velocidades escogidas en el Capítulo III, esta evaluación se realiza a través de la prueba de F Fisher, [13].

Datos de los errores encontrados a 11 Velocidades distintas

Long. Onda (nm)	Velocidad de Barrido										
	1 nm/min	20 nm/min	40 nm/min	60 nm/min	80 nm/min	100 nm/min	120 nm/min	140 nm/min	160 nm/min	180 nm/min	200 nm/min
402,6	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
431,44	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
440,41	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
445,53	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
472,44	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5
478,85	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
513,45	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5
529,47	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,6
572,39	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
585,21	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
623,65	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
629,42	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
684,52	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
739,62	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
748,59	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6

Desviación estándar total (11 v)	0,209
Desviación estándar parcial (3 v)	0,227
F encontrado	1,085
F crítico	5,230

F crítico se determina por tablas [13], mientras que el F encontrado este por debajo del F crítico se puede considerar viable representar una población

de 11 v por una muestra de 3 velocidades, entonces en conforme determinar los errores y procedimiento de calibración únicamente con 3 velocidades equidistantes.

Apéndice 2

Registro de Calibración. Página 1 de 2

RCAL-ESP-01 - REGISTRO DE CALIBRACIÓN DE ESPECTROFOTOMETROS						
CLIENTE: Kossodo SAC DIRECCIÓN: Jr. Chota N° 1161 - Lima - Lima LUGAR DE CALIBRACIÓN: Laboratorio de Metrología de Kossodo SAC		N° CERTIFICADO: EF13-xxx FECHA CALIBRACIÓN: 13/06/2012 FECHA EMISIÓN: 14/06/2012 ORDEN DE SERVICIO: OT-01200139				
TIPO DE EQUIPO: ESPECTROFOTOMETRO MARCA: PG-Instruments MODELO: T80 NÚMERO DE SERIE: 20-1814-01-0333 IDENTIFICACIÓN: ESPECTROFOTOMETRO R LUBRICACIÓN: Laboratorio de Metrología de Kossodo SAC PROCEDENCIA: Reino Unido		Alcance de longitud de onda (λ): (190 a 1100) nm Resolución en longitud de onda: 0.1 nm Ancho de banda espectral (ABE): ± 0.3 nm Velocidad de Barrido: Medio Intervalo de Longitud de onda: 0.5 nm				
METODO DE CALIBRACIÓN: La calibración se realizó mediante la comparación directa entre las indicaciones del filtro patrón y el instrumento, siguiendo el procedimiento PCAL-09 "Procedimiento de calibración de espectrofotómetro UV - Visible" (Edición 00) Tomando como referencia el CNM-MFO-PT-001 "Métodos y Pruebas para la Caracterización del Espectrofotómetro del CENAM" y CNM-MFO-PT-002 "Estimación de la Incertidumbre en Espectrofotómetros UV - Vis."		Alcance de escala fotométrica Transmittancia (% T): (0 a 100) % r Res. en Transmittancia: 0.01 % r Absorbancia (OD): (0 a 4) g Res. En Absorbancia: 0.001 g Exactitud Fotométrica: ± 0.3 % r				
PATRONES UTILIZADOS: Juego de Filtros patrones para medición de longitud de onda, Escalas Fotométrica, Termohigrómetro para mediciones de condiciones ambientales.		Filtros Patrones: OXIDO DE HOLOGO, OXIDO DE DÍMICO, Densidad Neutra (1% T), Densidad Neutra (10% T), Densidad Neutra (50% T), Termohigrómetro				
Código Interno del Patrón: MR-F0HM-01, MR-F0DD-01, MR-FDEN-01, MR-FDEN-02, MR-FDEN-03, IM-THIG-03		Tratamiento: METASACENAM, METASACENAM, METASACENAM, METASACENAM, METASACENAM, METASACENAM, KOSSODO S.A.C.				
Certif. de Calibración: MO-OPT904/11, MO-OPT905/11, MO-OPT942/11, MO-OPT942/11, MO-OPT942/11, TH13-007						
CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA CALIBRACIÓN:		Temp. Ambiente °C Inicial: 23.6 Final: 23.1		Humedad Relativa % Inicial: 49% Final: 49%		
ABE: 1 <input checked="" type="checkbox"/>						
PRUEBAS REALIZADAS DURANTE LA CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTOMETRO						
1. CALIBRACIÓN EN LA ESCALA DE LONGITUD DE ONDA (λ):						
VB: 10 nm/s						
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Dítimio			
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)					
	1	2	3	4	5	
279.45	279.5	279.5	279.5	279.5	279.5	
287.63	287.3	287.3	287.3	287.3	287.3	
334.05	334.2	334.2	334.2	334.2	334.2	
360.95	360.7	360.7	360.7	360.7	360.7	
385.95	385.8	385.6	385.6	385.6	385.6	
418.67	418.7	418.7	418.7	418.7	418.7	
445.75	445.5	445.5	445.5	445.5	445.5	
453.65	453.6	453.6	453.6	453.6	453.6	
460.13	460.1	460.1	460.1	460.1	460.1	
474.07	474.1	474.1	474.1	474.1	474.1	
484.33	484.1	484.1	484.1	484.1	484.1	
538.32	538.6	538.6	538.6	538.6	538.6	
637.78	637.4	637.4	637.4	637.4	637.4	
431.37	431.5	431.5	431.5	431.5	431.5	
440.9	440.5	440.5	440.5	440.5	440.5	
472.95	473.1	473.1	473.1	473.1	473.1	
481.58	481.5	481.5	481.5	481.5	481.5	
513.73	513.5	513.5	513.5	513.5	513.5	
529.33	529.5	529.5	529.5	529.5	529.5	
573.43	574.0	574.0	574.0	574.0	574.0	
585.47	585.5	585.5	585.5	585.5	585.5	
629.27	629.5	629.5	629.5	629.5	629.5	
684.7	685.0	685.0	685.0	685.0	685.0	
739.47	740.2	740.2	740.2	740.2	740.2	
748.92	749.0	749.0	749.0	749.0	749.0	
807.23	807.5	807.5	807.5	807.5	807.5	
VB: 80 nm/s						
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Dítimio			
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)					
	1	2	3	4	5	
279.45	279.5	279.5	279.5	279.55	279.55	
287.63	287.2	287.2	287.2	287.1	287.1	
334.05	334.2	334.2	334.2	334.23	334.23	
360.95	360.7	360.7	360.7	360.71	360.71	
385.95	385.6	385.6	385.6	385.5	385.5	
418.67	418.7	418.7	418.7	418.7	418.7	
445.75	445.5	445.5	445.5	445.38	445.38	
453.65	453.6	453.6	453.6	453.6	453.6	
460.13	460.1	460.1	460.1	460.16	460.16	
474.07	474.1	474.1	474.1	474.11	474.11	
484.33	484.1	484.1	484.1	484.2	484.2	
538.32	538.6	538.6	538.6	538.5	538.5	
637.78	637.4	637.4	637.4	637.4	637.4	
431.37	431.6	431.6	431.7	431.7	431.7	
440.9	440.5	440.5	440.5	440.6	440.6	
472.95	473.1	473.1	473.1	473.2	473.2	
481.58	481.5	481.5	481.5	481.5	481.5	
513.73	513.6	513.6	513.6	513.5	513.6	
529.33	529.6	529.6	529.6	529.6	529.6	
573.43	574.3	574.3	574.3	574.3	574.3	
585.47	585.7	585.7	585.7	585.7	585.7	
629.27	629.7	629.7	629.7	629.7	629.7	
684.7	685.2	685.2	685.2	685.2	685.2	
739.47	740.4	740.4	740.4	740.4	740.4	
748.92	749.0	749.0	749.0	749.1	749.1	
807.23	807.6	807.6	807.6	807.6	807.6	
VB: 150 nm/s						
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Dítimio			
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)					
	1	2	3	4	5	
279.45	279.55	279.55	279.61	279.61	279.61	
287.63	287.1	287.1	288.1	288.1	288.1	
334.05	334.23	334.23	334.26	334.26	334.26	
360.95	360.71	360.71	360.83	360.83	360.83	
385.95	385.5	385.5	385.74	385.74	385.74	
418.67	418.7	418.7	418.82	418.82	418.82	
445.75	445.38	445.35	445.35	445.35	445.35	
453.65	453.6	453.6	453.58	453.58	453.58	
460.13	460.16	460.16	460.08	460.08	460.08	
474.07	474.11	474.11	474.24	474.24	474.24	
484.33	484.2	484.2	484.24	484.24	484.26	
538.32	538.5	538.5	538.7	538.7	538.7	
637.78	637.4	637.6	637.4	637.5	637.5	
431.37	431.7	431.7	431.7	431.7	431.7	
440.9	440.6	440.6	440.5	440.5	440.5	
472.95	473.2	473.2	473.2	473.2	473.2	
481.58	481.5	481.5	481.5	481.4	481.4	
513.73	513.6	513.6	513.6	513.5	513.5	
529.33	529.6	529.6	529.7	529.7	529.7	
573.43	574.3	574.3	574.3	574.3	574.3	
585.47	585.7	585.7	585.8	585.8	585.8	
629.27	629.7	629.7	629.7	629.8	629.8	
684.7	685.2	685.2	685.3	685.3	685.3	
739.47	740.4	740.4	740.3	740.3	740.4	
748.92	749.1	749.1	749.1	749.1	749.1	
807.23	807.6	807.6	807.6	807.7	807.7	

Registro de Calibración. Página 2 de 2

RCAL-ESP-01 - REGISTRO DE CALIBRACIÓN DE ESPECTROFOTOMETROS																													
CLIENTE: Kossodo SAC DIRECCIÓN: Jr. Chota N° 1161 Lima-Lima LUGAR DE CALIBRACIÓN: Laboratorio de Metrología de Kossodo SAC			N° CERTIFICADO: EF13-000 FECHA CALIBRACIÓN: 13/06/2012 FECHA EMISIÓN: 14/06/2012 ORDEN DE SERVICIO: OT-01200139																										
NOMBRE DEL EQUIPO: ESPECTROFOTOMETRO MARCA: PG-Instruments Alcance de longitud de onda (λ): (190 a 1100) nm MODELO: T80+ Resolución en longitud de onda: 0.1 nm NÚMERO DE SERIE: 20-1814-01-0033 Ancho de banda espectral (ABE): ± 0.3 nm IDENTIFICACIÓN: ESPECTROFOTOMETRO R Exactitud de la longitud de onda: Medio USUARIO: Laboratorio de Metrología de Kossodo SAC Velocidad de Barrido: 0.5 nm PROCEDENCIA: Reino Unido Intervalo de Longitud de onda:																													
METODO DE CALIBRACIÓN: La calibración se realizó mediante la comparación directa entre las indicaciones del filtro patrón y el instrumento, siguiendo el procedimiento PCAL-09 "Procedimiento de calibración de espectrofotómetro UV-Visible" (Edición 00) Tomando como referencia el CNM-MFO-PT-001 "Métodos y Pruebas para la Caracterización del Espectrofotómetro de CENAM y CNM-MFO-PT-002 "Estimación de la Incertidumbre en Espectrofotómetros UV-Vis.																													
PATRONES UTILIZADOS: Juego de Filtros patrones para medición de longitud de onda, Escalas Fotométrica, Termohigrómetro para mediciones de condiciones ambientales.																													
Filtros Patrones: <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>ÓXIDO DE HOLOGO</th> <th>ÓXIDO DE DIDIMIO</th> <th>Densidad Nueva (1% r)</th> <th>Densidad Nueva (30% r)</th> <th>Densidad Nueva (50% r)</th> <th>Termohigrómetro</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MR-FOHM-01</td> <td>MR-FODD-01</td> <td>MR-FDEN-01</td> <td>MR-FDEN-02</td> <td>MR-FDEN-03</td> <td>TH-MHC-03</td> </tr> <tr> <td>META/CENAM</td> <td>META/CENAM</td> <td>META/CENAM</td> <td>META/CENAM</td> <td>META/CENAM</td> <td>KOSSODO S.A.C.</td> </tr> <tr> <td>MO-OPT0411</td> <td>MO-OPT0511</td> <td>MO-OPT04211</td> <td>MO-OPT04211</td> <td>MO-OPT04211</td> <td>TH13-0007</td> </tr> </tbody> </table>						ÓXIDO DE HOLOGO	ÓXIDO DE DIDIMIO	Densidad Nueva (1% r)	Densidad Nueva (30% r)	Densidad Nueva (50% r)	Termohigrómetro	MR-FOHM-01	MR-FODD-01	MR-FDEN-01	MR-FDEN-02	MR-FDEN-03	TH-MHC-03	META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	KOSSODO S.A.C.	MO-OPT0411	MO-OPT0511	MO-OPT04211	MO-OPT04211	MO-OPT04211	TH13-0007
ÓXIDO DE HOLOGO	ÓXIDO DE DIDIMIO	Densidad Nueva (1% r)	Densidad Nueva (30% r)	Densidad Nueva (50% r)	Termohigrómetro																								
MR-FOHM-01	MR-FODD-01	MR-FDEN-01	MR-FDEN-02	MR-FDEN-03	TH-MHC-03																								
META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	META/CENAM	KOSSODO S.A.C.																								
MO-OPT0411	MO-OPT0511	MO-OPT04211	MO-OPT04211	MO-OPT04211	TH13-0007																								
CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA CALIBRACIÓN: <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="text-align: center;">Temp. Ambiente °C</td> <td style="text-align: center;">Humedad Relativa %</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Inicial 23.6</td> <td style="text-align: center;">49%</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Final 23.1</td> <td style="text-align: center;">49%</td> </tr> </table>						Temp. Ambiente °C	Humedad Relativa %	Inicial 23.6	49%	Final 23.1	49%																		
Temp. Ambiente °C	Humedad Relativa %																												
Inicial 23.6	49%																												
Final 23.1	49%																												
ABE 1																													
PRUEBAS REALIZADAS DURANTE LA CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTOMETRO																													
1. CALIBRACIÓN EN LA ESCALA DE LONGITUD DE ONDA (λ):																													
vs. 10 nm/s																													
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Didimio																										
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)																												
	1	2	3	4	5																								
279.45	279.5	279.5	279.5	279.5	279.5																								
287.63	287.3	287.3	287.3	287.3	287.3																								
334.05	334.2	334.2	334.2	334.2	334.2																								
360.95	360.7	360.7	360.7	360.7	360.7																								
385.95	385.6	385.6	385.6	385.6	385.6																								
418.67	418.7	418.7	418.7	418.7	418.7																								
445.75	445.5	445.5	445.5	445.5	445.5																								
453.65	453.6	453.6	453.6	453.6	453.6																								
460.13	460.1	460.1	460.1	460.1	460.1																								
474.07	474.1	474.1	474.1	474.1	474.1																								
484.33	484.1	484.1	484.1	484.1	484.1																								
536.32	536.6	536.6	536.6	536.6	536.6																								
637.78	637.4	637.4	637.4	637.4	637.4																								

vs. 80 nm/s			**vs. 150 nm/s**		
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Didimio		
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)				
	1	2	3	4	5
279.45	279.5	279.5	279.5	279.55	279.55
287.63	287.2	287.2	287.2	287.1	287.1
334.05	334.2	334.2	334.2	334.23	334.23
360.95	360.7	360.7	360.7	360.71	360.71
385.95	385.6	385.6	385.6	385.5	385.5
418.67	418.7	418.7	418.7	418.7	418.7
445.75	445.5	445.5	445.5	445.38	445.38
453.65	453.6	453.6	453.6	453.6	453.6
460.13	460.1	460.1	460.1	460.16	460.16
474.07	474.1	474.1	474.1	474.11	474.11
484.33	484.1	484.1	484.1	484.2	484.2
536.32	536.6	536.6	536.6	536.5	536.5
637.78	637.4	637.4	637.4	637.4	637.4
vs. 10 nm/s			**vs. 80 nm/s**		
Filtro de Óxido de Holmio			Filtro de Óxido de Didimio		
Indicación del Patrón (nm)	Lecturas del Instrumento (nm)				
	1	2	3	4	5
279.45	279.55	279.55	279.61	279.81	279.81
287.63	287.1	287.1	288.1	288.1	288.1
334.05	334.23	334.23	334.26	334.26	334.26
360.95	360.71	360.71	360.83	360.83	360.83
385.95	385.5	385.5	385.74	385.74	385.74
418.67	418.7	418.7	418.82	418.82	418.82
445.75	445.38	445.35	445.35	445.35	445.35
453.65	453.6	453.6	453.58	453.58	453.58
460.13	460.16	460.16	460.08	460.08	460.08
474.07	474.11	474.11	474.24	474.24	474.24
484.33	484.2	484.2	484.24	484.24	484.26
536.32	536.5	536.5	536.7	536.7	536.7
637.78	637.4	637.6	637.4	637.5	637.5
Revisión: 01					
Elaborado por: TM Fecha: 2012-06-12			Aprobado por: JM Fecha: 2012-06-12		Código: RCAL-ESP-01 Página: 1 de 2
Este documento es propiedad de KOSSODO S.A.C. queda estrictamente prohibido la reproducción parcial o total sin la autorización de la Gerencia General.					

Apéndice 3

Presupuestos de Incertidumbre

3.1 Presupuesto de Incertidumbre para la Escala de Longitud de Onda

Tabla 3.1: Presupuesto de Incertidumbre para el Filtro MT-FOHO-01

Indicación del Patrón (nm)	Calculo de Incertidumbre									
	u individuales (nm)						u Combinada (nm)	Veff	t(veff)	U Expandida (nm)
	Por Resol. del Equipo	Por ID del equipo	Por Cert. Del Patrón	Por ABE del equipo	Por VB del Equipo	Por Rep.				
(*)	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{ID}{2\sqrt{3}}$	$\frac{Ucaract}{k}$	$\frac{ABE}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2}$	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb}$
279,45	0,0289	0,1443	0,1000	0,2887	0,0500	0,0115	0,3430	76	2,033	0,70
287,63			0,0650			0,0988	0,3486	376	2,007	0,70
334,05			0,0650			0,0063	0,3343	385	2,007	0,67
360,95			0,0650			0,0136	0,3345	386	2,007	0,67
385,95			0,1050			0,0217	0,3450	64	2,040	0,70
418,67			0,0650			0,0128	0,3345	386	2,007	0,67
445,75			0,0650			0,0185	0,3348	387	2,006	0,67
453,65			0,0650			0,0021	0,3343	385	2,007	0,67
460,13			0,0650			0,0080	0,3343	385	2,007	0,67
474,07			0,0650			0,0147	0,3346	386	2,006	0,67
484,33			0,0650			0,0166	0,3347	386	2,006	0,67
536,32			0,0750			0,0163	0,3367	223	2,011	0,68
637,78			0,0850			0,0153	0,3391	139	2,018	0,68

Tabla 3.2: Presupuesto de Incertidumbre para el Filtro MT-FODI-01

Indicación del Patrón (nm)	Calculo de Incertidumbre									
	u individuales						u Combinada	veff	t(veff)	U Expandida
	Por Resol. del Equipo	Por ID del equipo	Por Cert. Del Patrón	Por ABE del equipo	Po VB del equipo	Por Rep.				
(*)	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{ID}{2\sqrt{3}}$	$\frac{Ucaract}{k}$	$\frac{ABE}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2}$	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb}$
431,53	0,0289	0,1443	0,0650	0,2887	0,0500	0,0210	0,3349	380	2,007	0,67
440,50			0,0650			0,0110	0,3344	378	2,007	0,67
473,10			0,0700			0,0124	0,3355	285	2,009	0,67
481,50			0,0650			0,0081	0,3344	378	2,007	0,67
513,50			0,0850			0,0103	0,3389	136	2,019	0,68
529,50			0,0650			0,0168	0,3347	379	2,007	0,67
574,00			0,0800			0,0363	0,3394	175	2,014	0,68
585,50			0,1350			0,0317	0,3560	26	2,101	0,75
629,50			0,1550			0,0277	0,3637	16	2,169	0,79
685,00			0,0900			0,0292	0,3413	112	2,023	0,69
740,15			0,1450			0,0266	0,3595	20	2,133	0,77
749,00			0,0850			0,0157	0,3391	137	2,019	0,68
807,50			0,1200			0,0185	0,3496	39	2,068	0,72

Las incertidumbres por resolución, ID, ABE y VB se consideran únicas en todo el alcance por ser valores constantes en todo el rango de longitud de onda trabajado, tanto para Filtro de Holmio como para Filtro de didimio

(*) Según el Anexo D

$$(**) u_c(e) = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{r}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{ABE}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{ID}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{r}{2}\right)^2 + \left(\frac{U_{caract}}{k}\right)^2}$$

$$(***) \frac{1}{v_{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{Li}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{Li}} + \frac{\left(\frac{u_{caract}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{caract}}$$

(****) T obtenido por distribución de t student.

3.2 Presupuesto de incertidumbre en la Escala Fotométrica

Tabla 3.3: Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 1%T

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Indicación del Patrón (%)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales					u Combinada	v _{eff}	t(v _{eff})	U Expandida	
		Por Caract. Patrón	Por RF	Por Resol.	Por Rep.	Por ELB					Por LE
		(*) $\frac{U_{caract}}{k}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(****)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb}$
400	0,4716	0,0360	0,0751	0,0029	0,0136	0,1285	0,0029	0,1538	183	2,014	0,31
440	0,7838	0,0360			0,0174			0,1541	184	2,014	0,31
450	0,9016	0,0360			0,0093			0,1534	181	2,014	0,31
465	1,0625	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
500	0,9272	0,0360			0,0166			0,1541	183	2,014	0,31
546,1	0,9753	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
590	0,8975	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
600	0,9368	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
635	1,1552	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
650	1,2585	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
700	2,5541	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31
750	3,4308	0,0360			0,0136			0,1538	183	2,014	0,31

Tabla 3.4: Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 10%T

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Indicación del Patrón (%)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales						u Combinada	veff	t(veff)	U Expandida
		Por Caract. Patrón	Por RF	Por Resol	Por Rep.	Por EB	Por LE				
(*)	$\frac{U_{carac.}}{k}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\bar{s}}{\sqrt{n}}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times U_{comb}$	
400	7,9418	0,0360	0,1645	0,0029	0,0024	0,1285	0,0029	0,2119	660	2,004	0,42
440	9,2016	0,0360			0,0020			0,2119	660	2,004	0,42
450	9,9543	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42
465	10,821	0,0360			0,0024			0,2119	660	2,004	0,42
500	9,7281	0,0360			0,0024			0,2119	660	2,004	0,42
546,1	10,0988	0,0360			0,0024			0,2119	660	2,004	0,42
590	9,2281	0,0360			0,0024			0,2119	660	2,004	0,42
600	9,3829	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42
635	10,2897	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42
650	10,5417	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42
700	15,4415	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42
750	17,1122	0,0360			0,0000			0,2119	660	2,004	0,42

Tabla 3.5: Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 50%T

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Indicación del Patrón (%)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales						u Combinada	veff	t(veff)	U Expandida
		Por Cert. Patrón	Por RF	Por Resol.	Por Rep.	Por EB	Por LE				
(*)	$\frac{U_{carac.}}{k}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\bar{s}}{\sqrt{n}}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times U_{comb}$	
400	45,9048	0,0425	0,1588	0,0029	0,0206	0,1285	0,0029	0,2097	323	2,008	0,42
440	45,5729	0,0425			0,0120			0,2090	321	2,008	0,42
450	47,5002	0,0425			0,0063			0,2088	320	2,008	0,42
465	49,7621	0,0425			0,0063			0,2088	320	2,008	0,42
500	48,3659	0,0425			0,0051			0,2087	320	2,008	0,42
546,1	49,4655	0,0425			0,0024			0,2087	320	2,008	0,42
590	47,0546	0,0425			0,0024			0,2087	320	2,008	0,42
600	46,954	0,0425			0,0024			0,2087	320	2,008	0,42
635	46,5886	0,0425			0,0000			0,2087	320	2,008	0,42
650	46,0615	0,0425			0,0000			0,2087	320	2,008	0,42
700	48,8645	0,0425			0,0000			0,2087	320	2,008	0,42
750	45,3129	0,0425			0,0032			0,2087	320	2,008	0,42

Las incertidumbres por resolución, RF, ELB y LE se consideran únicas en todo el alcance por ser valores constantes en todo el rango de longitud de onda trabajado.

(*) Según el Anexo D

$$(**) u_{c(e)} = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{r}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{RF}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{ELB}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{LE}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{caract}}{k}\right)^2}$$

$$(***) \frac{1}{v_{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{Li}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{Li}} + \frac{\left(\frac{u_{caract}}{u_{comb}}\right)^4}{v_{caract}}$$

(****) T obtenido por distribución de t student.

Tabla 3.6: Presupuesto de Incertidumbre en absorbancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 1%T

Longitud de Onda (nm)	Indicación del Patrón (α)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales						u Comb	veff	t(veff)	U Expandida
		Por Caract. Patrón	Por ELB	Por Resol	Por Rep.	Por RF	Por LE				
Selección	(*)	$\frac{U_{caract}}{k}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(****)	(****)	$U_{exp} = t(v_{eff}) \times u_{comb}$
400	2,3265	0,0018	0,0006	0,0003	0,0108	0,0262	0,0012	0,0284	193	2,013	0,057
440	2,1058	0,0013			0,0076			0,0274	678	2,004	0,055
450	2,045	0,0012			0,0033			0,0265	14469	2,000	0,053
465	1,9737	0,0011			0,0049			0,0267	3396	2,001	0,053
500	2,0328	0,0011			0,0069			0,0272	980	2,003	0,054
546,1	2,0108	0,0011			0,0055			0,0268	2276	2,001	0,054
590	2,047	0,0010			0,0061			0,0270	1517	2,002	0,054
600	2,0283	0,0013			0,0059			0,0269	1754	2,001	0,054
635	1,9373	0,0010			0,0050			0,0267	3193	2,001	0,054
650	1,9001	0,0011			0,0045			0,0267	4861	2,001	0,053
700	1,5928	0,0009			0,0023			0,0264	61022	2,000	0,053
750	1,4646	0,0012			0,0017			0,0263	83289	2,000	0,053

Tabla 3.7: Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 10%T

Longitud de Onda (nm) Selección	Indicación del Patrón (α)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales						u Comb	veff -	t(veff)	U Expandida
		Por Cert. Patrón	Por ELB	Por Resol.	Por Rep.	Por RF	Por LE				
(*)	$\frac{U_{carac}}{k}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\bar{s}}{\sqrt{n}}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = ((v_{eff})^{1/2} \times U_{comb})$	
400	1,1001	0,0018	0,0006	0,0003	0,0001	0,0071	0,0012	0,0074	176	2,014	0,015
440	1,0361	0,0012			0,0001			0,0073	886	2,003	0,015
450	1,002	0,0012			0,0000			0,0073	886	2,003	0,015
465	0,9657	0,0011			0,0001			0,0073	1265	2,002	0,015
500	1,012	0,0010			0,0001			0,0073	1531	2,002	0,015
546,1	0,9957	0,0011			0,0001			0,0073	1265	2,002	0,015
590	1,0349	0,0010			0,0001			0,0073	1531	2,002	0,015
600	1,0277	0,0010			0,0000			0,0073	1531	2,002	0,015
635	0,9876	0,0010			0,0000			0,0073	1531	2,002	0,015
650	0,9771	0,0011			0,0000			0,0073	1054	2,002	0,015
700	0,8113	0,0009			0,0000			0,0073	2316	2,001	0,015
750	0,7667	0,0010			0,0000			0,0073	1872	2,001	0,015

Tabla 3.8 Presupuesto de Incertidumbre en transmitancia para el Filtro MT-FDEN-01 para el valor 50%T

Longitud de Onda (nm) Seleccionada	Indicación del Patrón (α)	Calculo de Incertidumbre									
		u Individuales						u Combinada	veff	t(veff)	U Expandida
		Por Cert. Patrón	Por ELB	Por Resol.	Por Rep.	Por RF	Por RF				
(*)	$\frac{U_{carac}}{k}$	$\frac{ELB}{2\sqrt{3}}$	$\frac{r}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\bar{s}}{\sqrt{n}}$	$\frac{RF}{2\sqrt{3}}$	$\frac{LE}{2\sqrt{3}}$	(**)	(***)	(****)	$U_{exp} = ((v_{eff})^{1/2} \times U_{comb})$	
400	0,3381	0,0009	0,0006	0,0003	0,0002	0,0071	0,0012	0,0072	2905	2,001	0,014
440	0,3413	0,0008			0,0001			0,0072	3688	2,001	0,014
450	0,3233	0,0009			0,0001			0,0072	2902	2,001	0,014
465	0,3031	0,0008			0,0001			0,0072	3687	2,001	0,014
500	0,3155	0,0008			0,0000			0,0072	3687	2,001	0,014
546,1	0,3057	0,0008			0,0000			0,0072	4758	2,001	0,014
590	0,3274	0,0009			0,0000			0,0073	2316	2,001	0,015
600	0,3283	0,0008			0,0000			0,0072	4758	2,001	0,014
635	0,3317	0,0009			0,0000			0,0073	2316	2,001	0,015
650	0,3367	0,0011			0,0000			0,0073	1054	2,002	0,015
700	0,311	0,0008			0,0000			0,0072	4758	2,001	0,014
750	0,3438	0,0009			0,0000			0,0073	2316	2,001	0,015

Las incertidumbres por resolución, RF, ELB y LE se consideran únicas en todo el alcance por ser valores constantes en todo el rango de longitud de onda trabajado.

(*) Según el Anexo D

$$(**) u_c(e) = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{r}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{RF}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{ELB}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{caract}}{k}\right)^2}$$

$$(***) \frac{1}{\nu_{eff}} = \frac{\left(\frac{u_{Li}}{u_{comb}}\right)^4}{\nu_{Li}} + \frac{\left(\frac{u_{caract}}{u_{comb}}\right)^4}{\nu_{caract}}$$

(****) T obtenido por distribución de t student.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] NORMA INTERNACIONAL Sistemas de gestión de la calidad —Requisitos. ISO 9001: 2008, International Organization for Standardization (2008)
- [2] NORMA INTERNACIONAL Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, ISO 17025: 2005, International Organization for Standardization (2005).
- [3] SNA-acr-03DR Clasificación de Métodos/Procedimientos de calibración por Campos, Magnitudes para Laboratorios de Calibración, Servicio Nacional de Acreditaciones – Indecopi (2010)
- [4] Tienda virtual de publicaciones de Servicio Nacional de Metrología- Indecopi: http://www.indecopi.gob.pe/0/modulos/TIE/TIE_BuscarProductos.aspx?TIPO=1&CMB=5797
- [5] Daniel Antonio Carreira, Miriam Mabel Ostinelli, Mariela Pamela Azcarate y Nanci Soledad Kloster, Guia para la Verificación de Espectrofotómetros UV-Visible Utilizados en el Análisis de Suelo y Agua. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. INTA - Argentina. (2011).
- [6] R. W. Burke, Radu Mavrodineanu, NIST SRM 935a Certification and Use of Acidic Potassium Dichromate Solutions as an Ultraviolet Absorbance Standard. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards. (1977).
- [7] International Vocabulary of Fundamental and General Terms in Metrology, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (2008).
- [8] ISO Guide 31 Reference materials: Contents of certificates and labels. By The International Organization for Standardization (2000).
- [9] ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers. By The International Organization for Standardization (2009).

[10] ISO Guide 35 Reference materials: General and statistical principles for certification. By The International Organization for Standardization (2006)

[11] Lutz Bruggemann, Wolfgang Quapp, Rainer Wennrich Test for non-linearity Concerning Linear Calibrated Chemical Measurements (Accred. Qual. Assur.:2006).

[12] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO IUPAP, IUPAC, OIML (1995).

[13], Hoel, P. G., Introduction to Mathematical Statistics, J. Wiley & Sons (1971).

[14] V. R. Weidner, R. A. Velapoldi, K. L. Eckerdi and B.Adams, Standars Reeference Materials: Holmiun Oxide Solution Wavelength Standard From 240 to 640 nm – SRM 2034, NBS Special Publication SP260-102, by National Bureau of Standar (1986).

[15] R. Mavrodineanu, R. W. Burke and J. R. Baldwin, Standard Reference Materials: Glass filter as a standard reference material for spectrophotometry selection, preparation, certification and use of SRM 930 ans SRM 1930, NIST Special Publication SP260-140, by National Institute of Standards and Technology. (1994)

[16] David W. Allen, V112 303-306, Holmium Oxide Glass Wavelength Standards, National Institute of Standards and Technology-NIST (2007)

[17] Patented 3,024,199 by William H. Paseld, Arden, Del., assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DeL, a corporation of Delaware No Drawing. Filed Sept. 2, 1958, Ser. No. 758,540 8 Claims. (Cl. 252-313). Mar 6, 1962.

[18] William H. Venable, Jr. and Kenneth L. Eckerle, Dysprosium Oxide Glass Wavelength Standards Scale of spectrophotometers SRM 2009, 2010, 2013, and 2014 NBS Special Publication SP260-66, by National Bureau of Standards (1979)

[19] R. W. Burke and R. Mavrodineanu, Standard Reference Materials Accuracy in Analytical Spectrophotometry, NBS Special Publication SP260-81, by National Bureau of Standards. (1983)

[20] John C. Travis, Melody V. Smith, Stanley D. Rasberry and Gary W. Kramer, Standard Reference Materials-Technical Specifications for Certification of Spectrophotometric NTRMs. NIST Special Publication SP260-140 by National Institute of Standards and Technology (2000)