

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



PROPUESTA DE PROTOCOLO PARA GARANTIZAR LA VALIDEZ DE LOS  
RESULTADOS EN EL USO DEL FOTOMETRO VISIBLE NOVA 60

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR  
ESPERANZA CAROLINA BELTRAN MEJIA  
RAUL ANTONIO LAINEZ ROSALES

PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADO EN QUIMICA Y FARMACIA

MARZO 2022

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTOR**

MAESTRO ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

**SECRETARIO GENERAL**

ING. FRANCISCO ANTONIO ALARCON SANDOVAL

**FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**

**DECANA**

LICDA. REINA MARIBEL GALDAMEZ

**SECRETARIA**

LICDA. EUGENIA SORTO LEMUS

## **DIRECCIÓN DE PROCESOS DE GRADUACIÓN**

### **DIRECTORA GENERAL**

M.Sc. Cecilia Haydee Gallardo de Velásquez

### **TRIBUNAL CALIFICADOR**

#### **ASESORES DE AREA EN: CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y COSMETICO**

M.Sc. Roció Ruano de Sandoval

M.Sc. Eliseo Ernesto Ayala Mejia

### **DOCENTE ASESOR**

Lic. Henry Alfredo Hernández Contreras

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a la Universidad de El Salvador, por ser una institución donde se prima la formación de profesionales conscientes y responsables, por enseñarnos que la educación dignifica la vida de los individuos y a través de ello contribuye a mejorar la sociedad.

A nuestra Facultad de Química y Farmacia, y a sus autoridades por siempre preocuparse por los estudiantes, por reinventarse incansablemente a las necesidades que la sociedad exige al profesional farmacéutico.

A la planta docente, quienes con su labor incansable se preocupan por enseñarnos de su propio almacigo de conocimientos y entre los cuales tenemos el placer de contar con maestros y amigos. Y de manera muy especial agradecemos a nuestro docente asesor Henry Alfredo Hernández Contreras, quien demostró con su interés por nuestro particular caso la esencia de las características que enaltecen a la docencia.

## **DEDICATORIA**

A Dios por permitirme culminar esta etapa en mi vida por darme de su gracia, sabiduría y la fortaleza necesaria en los momentos de flaqueza.

A mi papá Miguel Wilfredo Beltrán gracias por su apoyo incondicional, sus consejos por ayudarme a lograr esta meta que sin su apoyo no hubiera sido posible gracias por recordarme que soñar no cuesta nada este también es su logro.

A mi mamá Rosa Enma Mejía gracias por sus oraciones, su cariño por recibirme siempre después de una semana o semanas lejos de casa con mi comida favorita y apoyarme siempre.

A mi compañero de tesis, amigo y esposo: Raúl Antonio Laínez Rosales, por ser mi gran apoyo en la realización de este trabajo de graduación sin tu esfuerzo y dedicación no sería posible, por siempre estar en los momentos difíciles, gracias por darme consuelo, tu compañía y por animarme cuando creí no poder lograrlo.

Esperanza Carolina Beltran Mejia

Agradezco a mis hijos, Francisco y Miguel, porque a lo largo del proceso han sido una fuente interminable de ánimos y propósitos.

A Carolina, compañera, amiga, esposa, madre de mis hijos y hoy colega, empezamos juntos y tras unos cuantos años lo estamos terminando juntos, agradezco tu esfuerzo y dedicación, no está demás decir que eres el pilar de mis logros más notorios.

A mis Padres (Miguel Laínez y Ruth de Laínez) a quienes ya no tengo la dicha de disfrutar, pero a quienes debo mucho más de lo que se pueda plasmar en estas líneas, este logro es para ellos.

A mis suegros quienes sin saberlo han contribuido a este logro.

A mis hermanos, con su apoyo, compañía y aliento todo ha sido más fácil.

A Dios todopoderoso, a quien debo toda la gratitud expresada en las líneas anteriores y además este logro, el cual pongo a sus pies para servirle donde y como él desee.

Raúl Antonio Laínez Rosales

## INDICE GENERAL

	Pág. N°
<b>RESUMEN</b>	
<b>CAPITULO I</b>	
1.0 INTRODUCCIÓN	Xxi
<b>CAPITULO II</b>	
2.0 OBJETIVOS	
<b>CAPITULO III</b>	
3.0 MARCO TEÓRICO	24
3.1 CALIDAD, CONCEPTO Y EVOLUCIÓN	24
3.2 CERTIFICACIÓN DE LA CALIDAD	25
3.3 DEMOSTRACIÓN DE LA ADECUACIÓN AL FIN PREVISTO DE LOS MÉTODOS	30
3.4 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE MEDICION	31
3.4.1 Verificación intermedia	33
3.4.2 Materiales de referencia y sus certificados	34
3.4.3 Selección del material de referencia	36
3.4.4 Campo de aplicaciones	36
3.4.5 Validez de la calibración	37
3.4.6 Sistemas de medición	39
3.5 PRINCIPIOS DE FOTOMETRÍA	40
3.5.1 Ley de Lambert-Beer	40
3.5.2 Sistemas fotométricos	43
3.5.3 Principio de funcionamiento de los sistemas de medición	45
3.5.4 Intervalos de medida	45
3.6 ESTUDIO DE LA CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE FOTOMETRÍA VISIBLE NOVA 60	46
3.7 ANALISIS DE VARIANZA	47
3.8 FRECUENCIA DE CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE MEDICIÓN	49

## INDICE GENERAL

	Pág. N°
<b>CAPITULO IV</b>	
4.0 DISEÑO METODOLÓGICO	52
4.1 TIPO DE ESTUDIO	52
4.2 INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA	52
4.3 INVESTIGACION DE CAMPO	52
4.3.1 Ámbito de aplicación	53
4.3.2 Determinación de frecuencias de verificación	53
4.4 EQUIPO	53
4.5 PARTE EXPERIMENTAL	54
4.5.1 Soluciones de verificación	54
4.5.2 Procedimiento para lectura de blanco	55
4.5.3 Lectura de patrones de verificación de la calibración	55
4.5.4 Programa de verificaciones del equipo de fotometría visible NOVA 60	56
4.5.5 Procedimiento de verificación del equipo NOVA 60	57
4.5.6 Elaboración de cartas de control de los datos resultantes de cada medición por cada longitud de onda	59
4.5.7 Comprobación estadística de los datos de la verificación	59
4.5.8 Establecer la frecuencia de calibración del equipo de fotometría visible Nova 60	61
<b>CAPITULO V</b>	
5.0 Resultados y análisis de resultados	63
5.1 Análisis de varianza (ANOVA) aplicado a los datos de calibraciones del equipo NOVA 60.	63
5.2 Evaluación de la calibración lineal del equipo.	68
5.3 Elaboración de cartas control de los datos resultantes de cada medición por cada longitud de onda.	76



## INDICE GENERAL

	<b>Pág. N°</b>
5.4 Análisis de los datos obtenidos aplicando técnicas estadísticas para evaluar el desempeño de la calibración lineal.	85
5.5 Frecuencia de calibración optima del equipo de fotometría visible Nova 60	94
<b>CAPITULO VI</b>	
6.0 Conclusiones	105
<b>CAPITULO VII</b>	
7.0 Recomendaciones	107
Bibliografía	
Glosario	
Anexos	

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figuras N°</b>		<b>Pág. N°</b>
1	Evolución del concepto de calidad con respecto al tiempo.	25
2	Regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético y tipos de bandas de absorción más frecuentes.	41
3	Diagrama de atenuación de la radiación electromagnética	42
4	Diagrama de la distribución óptica del fotómetro Nova 60.	44
5	Representación del intervalo de medida de los fotómetros pertenecientes al sistema analítico Spectroquant.	46
6	Ejemplo del Método de carta de control (tiempo calendario)	51
7	Formato de programa de calibración de equipos en el Laboratorio fisicoquímico de Aguas.	57
8	Variación de los resultados de absorbancia en el tiempo de uso a 445, 525 y 690 nm.	66
9	Set 1.14693.0001 Spectroquant® PhotoCheck	71
10	Resumen del estudio de regresión lineal de los resultados del set de verificación	73
11	Gráficos de cajas y bigotes de los resultados obtenidos limitados por la tolerancia del material de referencia. Características del grafico de cajas y la tendencia de la	74
12	tolerancia en las soluciones del set de verificación.	75

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figuras N°</b>		<b>Pág. N°</b>
13	Carta control	76
14	Cartas control de los resultados del set a 445 nm	79
15	Cartas control de los resultados del set a 525 nm	80
16	Cartas control de los resultados del set a 690 nm	81
17	Reglas de decisión para la detección de patrones no aleatorios en las cartas de control.	82
18	Carta control del tubo 1 a 445 nm	85
19	Gráficos de probabilidad normal de los valores de absorbancia obtenidos a 445, 525 y 690 nm.	89
20	Gráfico de los residuos contra los valores ajustados a 445 nm	90
21	Gráfico de los residuos contra el orden de los datos a 445 nm	90
22	Gráfico de los residuos contra los valores ajustados a 525 nm	91
23	Gráfico de los residuos contra el orden de los datos a 525 nm	91
24	Gráfico de los residuos contra los valores ajustados a 690 nm	92
25	Gráfico de los residuos contra el orden de los datos a 690 nm	92
26	Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 445 nm.	98
27	Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 525 nm.	99
28	Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 690 nm.	100

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figuras N°</b>		<b>Pág. N°</b>
29	Representación gráfica del fotómetro Nova 60 y sus elementos de control	
30	Diagrama esquemático de los datos obtenidos durante un experimento de calibración.	
31	Diagrama esquemático de una curva de calibración	
32	Diagrama esquemático de un gráfico de residuales vrs. valores obtenidos	
33	Diagrama esquemático de una carta de control para validar la curva de calibración asumiendo de una desviación residual constante.	
34	Diagrama esquemático de los datos en un experimento de calibración de un solo punto	
35	Recolección de datos durante el experimento de calibración para una línea espaciada	
36	La curva de calibración de línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual constante	
37	Grafica de residuales vrs. valores obtenidos por línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual constante	
38	Desviación estándar de mediciones de replicados por línea espaciada vrs. valores NIST	
39	Curva de calibración por línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual proporcional	
40	Ponderación de residuales vrs. ponderación de valores obtenidos por línea espaciada asumiendo desviación estándar residual proporcional	

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figuras N°</b>		<b>Pág. N°</b>
41	Carta de control para validar la curva de calibración para línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual proporcional	
42	Esquema para el registro de los datos resultantes de un experimento de verificación para el material de referencia 1	

## INDICE DE CUADROS

<b>Cuadro N°</b>		<b>Página</b>
1	Pasos para realizar la comprobación estadística en el estudio de verificación en sistemas de medición.	60
2	Especificaciones técnicas del equipo NOVA 60	

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla N°</b>		<b>Pág. N°</b>
1	Soluciones de control para la comprobación de la exactitud de longitud de onda y la linealidad de la medida	3
2	Programa propuesto para las verificaciones del equipo Nova 60	57
3	Resultados de los experimentos de verificación en cada fecha programada.	59
4	Resultados de calibraciones externas del equipo de fotometría visible Nova 60.	64
5	Información de Certificados de calidad en calibraciones externas del equipo de fotometría visible Nova 60.	65
6	Análisis de varianza de las mediciones iniciales y finales en la calibración del fotómetro Nova 60.	68
7	Resultados de lecturas de absorbancia a 445 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.	69
8	Resultados de lecturas de absorbancia a 525 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.	70
9	Resultados de lecturas de absorbancia a 690 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.	71
10	Resultados del cálculo de desviación estándar DS, para cada tubo a cada longitud de onda.	77
11	Ejemplo de interpretación de los resultados del control carta de control.	83
12	Resultados de las pruebas estadísticas realizadas a los valores de absorbancia obtenidos a 445, 525 y 690 nm.	87
13	Comparación entre el valor esperado de absorbancia y el obtenido antes de cada proceso de calibración.	97

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla N°</b>		<b>Pág. N°</b>
14	Cálculo del valor absoluto de la diferencia máxima entre las fechas de las verificaciones realizadas.	101
15	Selección del valor absoluto de la diferencia máxima entre las fechas de las verificaciones realizadas.	102
16	Calculo del periodo de calibración entre las fechas de las verificaciones realizadas por tubo a cada longitud de onda.	103
17	Análisis de varianza para comparar la falta de ajuste y el error puro bajo el supuesto de desviación estándar residual constante.	
18	Análisis de varianza para comparar la falta de ajuste y el error puro bajo el supuesto de una desviación estándar residual proporcional.	
19	Análisis de regresión realizado a 445, 525 y 690 nm utilizando el kit Spectroquant PhotoCheck como MRC.	



## INDICE DE ANEXOS

### Anexo N°

- 1 Certificado de calidad del Kit de verificación del fotómetro Nova 60 empleado.
- 2 Formato de registro de resultados propuesto por el proveedor
- 3 Esquema del Equipo Nova 60
- 4 Especificaciones técnicas del equipo NOVA 60
- 5 Esquema para elaboración de protocolos en el Laboratorio Fisicoquímico de Aguas
- 6 Protocolo de calibración utilizando materiales de referencia
- 7 Ejemplo de Carta de control vacía para el registro de resultados de las verificaciones del material de referencia 445-1
- 8 Análisis de regresión realizado a 445, 525 y 690 nm utilizando el kit Spectroquant PhotoCheck como MRC.
- 9 Certificados de verificación y calibración realizados por el distribuidor del equipo Nova 60 en el periodo de 2009 a 2018.
- 10 Certificados de calidad de los materiales de referencia utilizados en las calibraciones del equipo Nova 60 de 2009 a 2018
- 11 Propuesta de protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible nova 60.

## ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>APHA</b>	American Public Health Association
<b>APLAC</b>	Cooperación de Acreditación de Laboratorios Asia Pacifico
<b>AOAC</b>	Association of Analytical Chemists
<b>ASTM</b>	American Section of the International Association for Testing Materials
<b>BIPM</b>	Buró Internacional de Pesas y Medidas
<b>CIPM</b>	Comité Internacional de Pesas y Medidas
<b>OIA</b>	Operación Interamericana de Acreditación
<b>ILAC</b>	Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>K</b>	Kelvin
<b>Kg</b>	Kilogramo
<b>L</b>	Litro
<b>Mg</b>	Miligramo
<b>mL</b>	Mililitro
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>MRC</b>	Material de Referencia Certificado
<b>NSO</b>	Norma Salvadoreña Obligatoria
<b>OEC</b>	Organismo de Evaluación de la Conformidad
<b>OSA</b>	Organismo Salvadoreño de Acreditación
<b>PMR</b>	Proveedor de Material de Referencia
<b>Ppm</b>	Partes por millón (equivalente a mg/L o µg/mL)
<b>SI</b>	Sistema Internacional
<b>UES</b>	Universidad de El Salvador
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta visible
<b>µL</b>	Microlitro

<b>VIM</b>	Vocabulario Internacional de Metrología
<b>UV</b>	Ultra Violeta
<b>Cmx</b>	Concentración de la alícuota de la muestra.
<b>Cst</b>	Concentración de la solución estándar.
<b>Ast</b>	Absorbancia de la solución estándar.
<b>Amx</b>	Absorbancia de la alícuota de la muestra.
<b>FD</b>	Factor de dilución.
<b>mL</b>	Mililitros.
<b>µL</b>	Microlitros.
<b>mA</b>	Miliamperios.
<b>Nm</b>	Nanómetros.
<b>S</b>	Desviación típica estándar.
<b>Xi</b>	Muestra individual.
<b>X</b>	Promedio de muestras.
<b>n</b>	Numero de muestras.
<b>∑</b>	Sumatoria desde muestra 1 a “n” número de muestras.
<b>Kg</b>	Kilogramos.
<b>ANOVA</b>	Análisis de Varianza de un Factor
<b>MARN</b>	Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

## RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo proponer un protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible NOVA 60. lo cual es un requisito del sistema de calidad de la ISO 17025:2017, que obliga a los laboratorios en busca de acreditación para asegurar la validez de los resultados obtenidos en los procedimientos analíticos.

El fabricante del equipo Nova 60, en el manual de usuario ofrece la metodología para la verificación del equipo, y esta depende de la obtención del kit de verificación Spectroquant PhotoCheck 1.14693.0001. el cual se utilizó según la programación establecida, la cual definía la realización de dos verificaciones semanales por un periodo de 3 meses. Con los datos obtenidos se llevó a cabo la elaboración de cartas control.

Para comprobar la validez de los resultados, se aplicaron técnicas estadísticas definidas para evaluar el desempeño de la calibración lineal utilizando materiales de referencia, siguiendo la norma ISO 11095:1996. El análisis estadístico comprendió la verificación del comportamiento lineal de los resultados de absorbancia y Análisis de Varianza de un Factor (ANOVA). encontrando que no existe diferencia significativa entre ellos, que los datos siguen una distribución NORMAL y la regresión lineal expresa una relación directa entre las curvas y sus respuestas analíticas. Para determinar el periodo de calibración se utilizaron los datos de las calibraciones (histórico) del equipo, tomando las directrices ILAC/OIML para determinar los intervalos de calibración para instrumentos de medición, ILAC-G24 / OIML D 10. se obtuvo como resultado un periodo propuesto de tres años durante los cuales se recomienda continuar con las verificaciones periódicas para realizar un estudio en el futuro o cuando se crea necesario.

Este estudio se realizó del 25 de marzo al 25 de junio de 2019 en el laboratorio de Análisis Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

**CAPITULO I**  
**INTRODUCCION**

## 1.0 INTRODUCCION

En la actualidad la estandarización de los sistemas de aseguramiento de calidad en los laboratorios ha puesto en auge su interés, pues la aceptación y credibilidad de los resultados depende de la identificación de las fuentes de variabilidad, del control y de la documentación que así lo demuestre.

En 2017 se publicó la última actualización de la norma internacional ISO 17025, que establece los requisitos administrativos y técnicos que debe cumplir un laboratorio de pruebas o calibración. Toda finalidad de un laboratorio análisis es producir resultados confiables obtenidos con técnicas analíticas, precisas y adecuadas para su fin.

La demanda de análisis químicos en El Salvador por empresas, alcaldías, ADESCO, o algún interesado en conocer la calidad del agua con que cuentan, hace que se deba implementar procesos para garantizar la validez de los resultados obtenidos.

En esta investigación se estableció un protocolo para para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible NOVA 60. Se estableció un programa de verificaciones, se realizaron las verificaciones por un periodo de 3 meses, se elaboró las cartas control con los datos obtenidos, comprobando su validez con la aplicación de técnicas estadísticas utilizando materiales de referencia certificados y estableciendo la frecuencia de calibración optima del equipo de fotometría visible Nova 60 por medio certificados de calibraciones del equipo, realizadas por el proveedor, se determinó el periodo de calibración (3 años) esto utilizando el método de cartas control (tiempo calendario).

Este estudio se realizó durante el 25 de marzo al 25 de junio de 2019 en el laboratorio de Análisis Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

**CAPITULO II**  
**OBJETIVOS**



## **2.0 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

Proponer un protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible NOVA 60

### **2.2 Objetivos Específicos**

- 2.2.1 Analizar los datos obtenidos de las calibraciones realizadas por el proveedor del equipo de fotometría visible Nova 60 a través de un análisis de varianza (ANOVA).
- 2.2.2 Desarrollar el estudio de verificación del equipo NOVA 60 evaluando la calibración lineal del equipo, según el programa.
- 2.2.3 Elaborar carta control de los datos resultantes de cada medición por cada longitud de onda.
- 2.2.4 Comprobar la validez de los resultados aplicando técnicas estadísticas definidas en la norma Calibración lineal utilizando materiales de referencia de la Organización Internacional de Normalización (ISO 11095:1996).
- 2.2.5 Establecer la frecuencia de calibración óptima del equipo de fotometría visible Nova 60.

**CAPITULO III**  
**MARCO TEORICO**

### 3.0 MARCO TEORICO

La necesidad de confianza constante en el desempeño de los laboratorios, no sólo es esencial para los analistas y sus clientes sino también para otras partes interesadas tales como: las autoridades reguladoras, los organismos de acreditación y las organizaciones que especifican requisitos para los productos. Existe la necesidad creciente de asegurar las actividades de evaluación de la conformidad, la inspección o la certificación de pruebas y ensayos realizados en los laboratorios de tercera parte (presenta servicio a terceros).

Particularmente, los sistemas de gestión de la calidad tienen como objetivo:

- Evaluar el desempeño analítico, encontrar y visualizar los errores más frecuentes del laboratorio que los realiza.
- Estimular a los laboratorios a la "mejora continua", en lo referente a la calidad de sus resultados.
- Evaluar la competencia técnica de un laboratorio.

#### 3.1 CALIDAD, CONCEPTO Y EVOLUCIÓN <sup>(7)</sup>

La calidad es un concepto que a lo largo del tiempo ha evolucionado, esta evolución conlleva profundos cambios, un primer concepto de calidad el cual es concebido con una visión más industrial es: El grado en que un producto cumple con las especificaciones que se han establecido en su diseño.

Esta definición la calidad está enfocada en el producto o servicio y sus atributos, en el resultado final y no en procesos o materiales.

En paralelo a esta evolución también se ha modificado la manera en que se controla la calidad, es así como en un primer momento se hablaba de control de calidad, que por diferentes procesos verifica el cumplimiento de las especificaciones determinadas para un producto o servicio.

Posteriormente surge el concepto de aseguramiento de la calidad o gestión de la calidad, que engloba las actividades de planeación y sistematización, para dar confianza de que un producto o servicio satisface los requerimientos establecidos. Y por último esta la calidad total que es una estrategia global de gestión de toda la organización. La Figura N° 1 muestra la evolución de los conceptos y la forma de control en cada una.

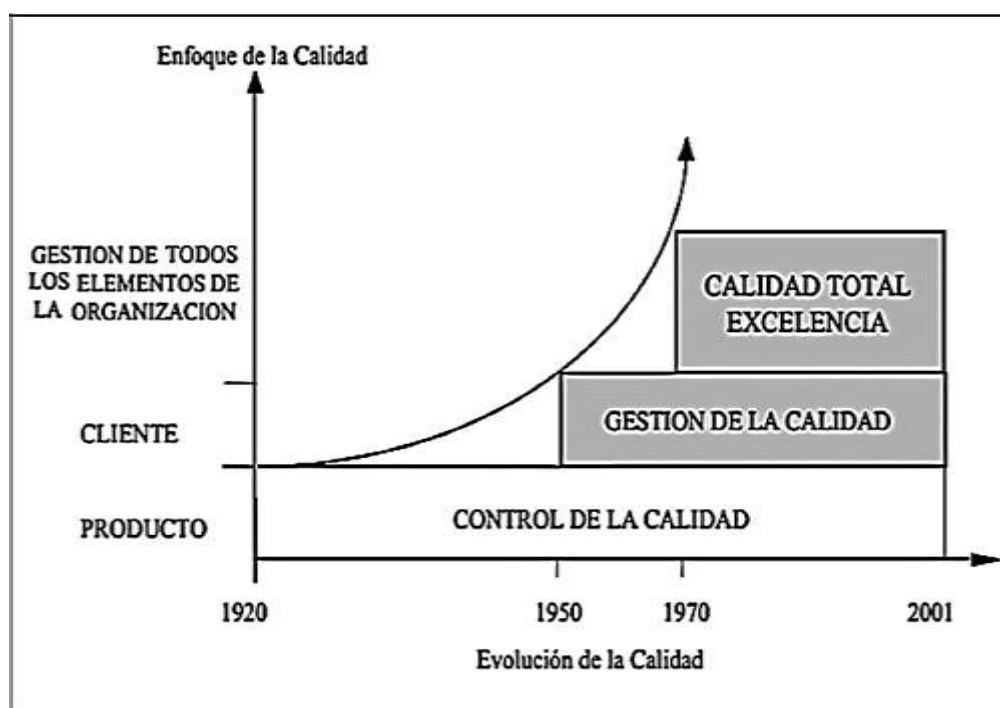


Figura N° 1: Evolución del concepto de calidad con respecto al tiempo.

### 3.2 CERTIFICACIÓN DE LA CALIDAD <sup>(17)</sup>

Juntamente con la evolución del concepto de calidad y las formas de controlarla, ha surgido la certificación de la calidad, que no es más que el reconocimiento por parte de terceros, que garantizan la capacidad de una empresa para desarrollar un proceso que se mide de acuerdo con parámetros establecidos en consensos regionales y/o globales.

### A. Sistema de calidad <sup>(18)</sup>

Los sistemas técnicos se refieren al aseguramiento de la calidad en el diseño de los bienes, a la planificación, aseguramiento, control, mejoramiento y diseño de los procesos de manufactura o de presentación de servicios, controlando los materiales que se consumen en la producción intermedia y los bienes terminados o el servicio final entregado.

Este sistema permite lograr una organización en la que todos los factores que afecten la calidad se encuentren controlados, eliminando así posibles defectos en la calidad de los bienes o servicios.

Los sistemas de calidad se establecen para:

- Mejorar el desempeño, coordinación y producción,
- Lograr un enfoque directo hacia los objetivos de la organización y hacia sus clientes,
- Conseguir y mantener la calidad de los bienes y servicios con el fin de satisfacer las necesidades implícitas y explícitas de los clientes,
- Abrir nuevas posibilidades en el mercado y lograr la permanencia en el, y
- Estar en capacidad de competir con organizaciones más grandes.

Para establecer un sistema de calidad, se ha diseñado una serie de especificaciones estándares y normas internacionales; de las cuales las más conocidas y utilizadas a nivel mundial son las editadas y revisadas por la Organización Internacional de Normalización (ISO por sus siglas en ingles).

### B. Normas ISO <sup>(18)</sup>

La Organización Internacional de Normalización a través de sus comités técnicos, desarrolla las normas ISO, las cuales son adoptadas por todos los países que reconocen esta organización. Estas normas fueron publicadas por primera vez en 1987, y desarrolladas por el Comité Técnico en sistemas de calidad. Abarcan todos los campos y establecen además criterios para evaluar la conformidad. La

ISO elabora los requisitos para la certificación de productos y de sistemas, así como los requisitos para la acreditación de organismos de certificación en sistemas, de personal, de productos, y para la acreditación de laboratorios de calibración y ensayos.

### C. **ISO/IEC 17025** <sup>(18)</sup>

El estándar internacional ISO/IEC 17025: 2017 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de prueba y calibración”, el cuál es la referencia internacional más popular para los laboratorios en todo el mundo, acaba de ser actualizado. La nueva edición de la norma abarca las actividades y las nuevas formas de trabajo de los laboratorios.

Esta fue desarrollada originalmente con la meta de establecer requisitos para acreditar el Sistema de Gestión de Calidad y la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y/o calibración, en la realización de ensayos o de calibraciones, incluido el muestreo. Cubre los procedimientos de operación que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio, esta actualización sería la tercera versión de la norma.

La versión anteriormente vigente, ISO/IEC 17025:2005, sustituía a la versión de 1999 y a las Normas ISO/IEC Guide 25:1990 (General requirements for the competence of calibration and testing laboratories [ISO, 1990]) y a EN 45001:1989.

La norma ISO/IEC 17025:2017 fue desarrollado conjuntamente por ISO y la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) bajo la responsabilidad del Comité ISO de evaluación de la conformidad (CASCO).

La nueva versión de ISO/IEC 17025 presenta cambios muy importantes para los laboratorios, ya que el enfoque del proceso ahora coincide con los estándares más nuevos, como ISO 9001 (gestión de la calidad), ISO 15189 (Calidad de los

laboratorios médicos) e ISO/IEC 17021-1 (requisitos para los organismos de auditoría y certificación).

Su alcance también ha sido revisado para cubrir las pruebas, y el muestreo asociados con la calibración.

Esta actualización se ha estructurado en 8 puntos y 2 anexos, facilitando la cooperación entre los laboratorios y otros organismos al generar una mayor aceptación de los resultados entre los países. Esto quiere decir que, los informes de prueba y los certificados pueden aceptarse de un país a otro sin la necesidad de realizar más pruebas, mejorando el comercio internacional.

Además, el estándar ahora tiene un enfoque mayor en las tecnologías de la información e incorpora el uso de sistemas informáticos, registros electrónicos y la producción de resultados e informes electrónicos.

Esta actualización también orienta a las empresas a tener un pensamiento basado en riesgos, permitiendo tomar acciones para evitarlos de una manera más eficaz y a tiempo.

Algunos de los conceptos en esta actualización son: <sup>(18)</sup>

- a) **4. Requisitos generales:** con especial énfasis en la necesidad de demostrar la imparcialidad y el compromiso de confidencialidad de todo el personal del laboratorio.
- b) **5. Requisitos estructurales:** Se centra en cómo ha de estar organizado el laboratorio y cómo debe interactuar con su entorno (partes interesadas).
- c) **6. Requisitos relativos a los recursos:** Se incluyen requerimientos como el de revisión de contratos, métodos de muestreo (si aplica), registros técnicos, cálculo e interpretación de la incertidumbre, expresión de resultados, quejas y no conformidades, aseguramiento de la calidad, análisis de datos, manipulación de los ítems de calibración y selección y validación de métodos.

- d) **7. Requisitos del proceso:** incluyendo requisitos específicos acerca del personal (cualificación), instalaciones y condiciones ambientales del laboratorio, trazabilidad y productos y servicios suministrados externamente (compras).
- e) **8. Requisitos del sistema de gestión:** se permite dos alternativas para dar cumplimiento a los requerimientos de este punto, en función de la actividad del laboratorio:
- Opción A: Cumplir los requisitos de gestión explícitamente (control de documentos y registros, mejora, acciones correctivas, gestión de riesgos y oportunidades de mejora, auditorías internas y revisión por la dirección).
  - Opción B: Contar con un Sistema de Gestión de la Calidad certificado en ISO 9001.

El creciente uso de los sistemas de gestión ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios, que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios, puedan funcionar de acuerdo con un sistema de gestión de la calidad que se considera que cumple con la norma ISO 9001 así como esta norma. Por ello, se ha tenido el cuidado de incorporar todos aquellos requisitos de la ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio. Los laboratorios de ensayo y de calibración que cumplen esta norma funcionarían, por lo tanto, también de acuerdo con la ISO 9001. La conformidad del sistema de gestión de la calidad, implementado por el laboratorio, con los requisitos de la ISO 9001, no constituyen por sí sola una prueba de la competencia del laboratorio para producir datos y resultados técnicamente válidos. Por otro lado, la conformidad demostrada con esta norma tampoco significa que el sistema de gestión de la calidad implementado por el laboratorio, cumple todos los requisitos de la ISO 9001.



### **3.3 DEMOSTRACIÓN DE LA ADECUACIÓN AL FIN PREVISTO DE LOS MÉTODOS <sup>(18)</sup>**

Según la cláusula 7.2.1.5 de la norma ISO/IEC 17025:2017 “el laboratorio debe verificar que puede llevar a cabo apropiadamente los métodos de análisis antes de utilizarlos, asegurando que se pueda lograr el desempeño requerido.

Se deben conservar registros de la verificación. Si el método es modificado por el organismo que lo publicó, la verificación se debe repetir en la extensión necesaria”. Este requisito es de aplicación tanto para métodos normalizados como para métodos internos basados en métodos normalizados.

En la 7.2.1.6 “Cuando se requiera el desarrollo del método, esta será una actividad planificada y se asignará a personal competente equipado con los recursos adecuados. A medida que avance el desarrollo del método, se llevará a cabo una revisión periódica para confirmar que las necesidades del cliente todavía se están cumpliendo”. Y en la 7.7.1 “El laboratorio debe tener un procedimiento para monitorear la validez de los resultados. Los datos resultantes se registrarán de tal manera que las tendencias sean detectables y, cuando sea posible, se apliquen técnicas estadísticas para revisar los resultados. Este monitoreo se planificará y revisará e incluirá, cuando corresponda, pero no se limitará a:

- a) uso de materiales de referencia o materiales de control de calidad;
- b) uso de instrumentación alternativa que ha sido calibrada para proporcionar resultados rastreables;
- c) Comprobación (s) funcional (es) del equipo de medición y prueba;
- d) uso de patrones de verificación o estándares de trabajo con gráficos de control, cuando sea aplicable;
- e) comprobaciones intermedias de los equipos de medición;
- f) replicar pruebas o calibraciones utilizando los mismos métodos o diferentes;

- g) volver a probar o recalibrar los artículos retenidos;
- h) correlación de resultados para diferentes características de un ítem;
- i) revisión de los resultados reportados.
- j) comparaciones interlaboratorios.
- k) ensayo de muestra (s) ciega (s)".

### **3.4 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE MEDICION <sup>(4)</sup>**

Un procedimiento analítico muy utilizado en análisis cuantitativo es la calibración, esto implica la comparación de resultados de concentraciones conocidas de una sustancia patrón, es decir una "curva de calibración", la cual es la representación gráfica de una señal, que se mide en función de la concentración de un analíto.

El Organismo Salvadoreño de Acreditación (OSA) en la política de trazabilidad estipula que: "la trazabilidad es un factor determinante en la calidad de los resultados de una medición, es necesario establecer una política que dé la pauta para asegurar que las mediciones se realicen bajo una cadena demostrable de trazabilidad a patrones nacionales o internacionales" y que "Las mediciones deben ser respaldadas por evidencias que apoyen la respuesta confiable del instrumento de medida que se utiliza para cuantificar o cualificar un parámetro o característica de interés", de modo que se demuestre la competencia en la realización de este tipo de actividad.

La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva, y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo. En el procedimiento se compara una propiedad del analíto con la de estándares de concentración conocida del mismo analíto (o de algún otro con propiedades muy similares a éste). Para realizar la

comparación se requiere utilizar métodos y equipos apropiados para la resolución del problema de acuerdo al análisis que se desee determinar.

El método de comparación directa, que es usado para la calibración de fotómetros y colorímetros, consiste en conocer la diferencia existente entre el resultado de una medida realizada por el instrumento para cada una de sus escalas, reflectancia espectral, espacios de color, y el valor de marco, de un conjunto de materiales de referencia certificados acordes a la necesidad del usuario del instrumento.

Se deben llevar a cabo las verificaciones que sean necesarias para mantener la confianza en el estado de calibración de los patrones de referencia primarios, de transferencia o de trabajo y de los materiales de referencia de acuerdo con procedimientos y una programación definidos.

Por lo tanto, la calibración es el conjunto de operaciones con las que se establece, en ciertas condiciones específicas, la correspondencia entre los valores indicados en un equipo, o por los valores representados por una medida de un material de referencia, y los valores conocidos correspondientes a una sustancia de referencia, asegurando así la trazabilidad de las medidas a las correspondientes unidades básicas y procediendo a su ajuste o expresando esta correspondencia por medio de tablas o curvas de corrección.

La correcta calibración de los equipos proporciona la seguridad de que los ensayos cumplen las especificaciones requeridas.

Según la norma ISO 17025 la calibración es una operación, que bajo condiciones específicas establece en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de las indicaciones de los patrones y en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

Para ello, es necesario que dentro del procedimiento de medida se consideren los siguientes aspectos:

- Estabilizar el instrumento a calibrar y los materiales de referencia a emplear a las condiciones ambientales de lugar donde se realizará la calibración.
- Iniciar y ajustar el instrumento de acuerdo al procedimiento de operación establecido por el fabricante.
- Configurar el instrumento conforme al requerimiento del cliente.
- Realizar las mediciones de los materiales de referencia (al menos 3 mediciones para cada material de referencia certificado).
- Registrar las condiciones ambientales (temperatura, humedad) de la calibración.
- Determinar el error de medida comparando el mejor estimado para la serie de mediciones contra el valor certificado correspondiente de los materiales de referencia certificados empleados.

Conviene no confundir la calibración con el ajuste de un sistema de medida, a menudo llamado incorrectamente “auto calibración”, ni con una verificación de la calibración.

#### **3.4.1 Verificación intermedia** <sup>(18)</sup>

La verificación intermedia es una acción técnica que debe realizarse entre los periodos de calibración de los equipos, esta provee información, a través de evidencia documentada, que el equipo está en condiciones de reproducir análisis con la confianza necesaria. Es decir que estas se realizan, cuando se requieran comprobaciones periódicas para mantener la confianza en el estado de la calibración.

Muchos fabricantes de equipos incluyen procedimientos para realizar verificaciones y tiene a disposición de los usuarios materiales de referencia para

realizar esta actividad, estos materiales son trazables a estándares primarios y son acompañados con una lectura intermedia y su tolerancia.

### **3.4.2 Materiales de referencia y sus certificados <sup>(7)</sup>**

Un material de referencia (RM) es una sustancia o un artefacto para el cual una o más propiedades están suficientemente establecidas para validar un sistema de medición y están certificadas por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad. Cada valor certificado viene acompañado de su incertidumbre a un nivel declarado de confianza.

Existen varios tipos de materiales de referencia para fines en el análisis químico:

- a. un material de referencia interno: es aquel desarrollado por un usuario para uso interno;
- b. un material de referencia externo: es aquel proporcionado por otro que no es el usuario;
- c. un material de referencia certificado es un RM emitido y certificado por una organización reconocida como competente para hacerlo.

Los materiales de referencia certificado generalmente se preparan en lotes y los valores de la propiedad se determinan dentro de las incertidumbres declaradas por medio de medidas, sobre muestras representativas del lote completo, estos pueden ser:

- Soluciones patrón y mezclas de gas, a menudo preparadas gravimétricamente a partir de sustancias puras,
- Sustancias puras caracterizadas por la pureza química y/o trazas de impurezas,
- Materiales de referencia matriciales, caracterizados por la composición, puede prepararse con matrices de materiales naturales que contengan los componentes de interés o por mezclas sintéticas,

- Materiales de referencia fisicoquímicos, caracterizados por sus propiedades, como viscosidad, densidad óptica,
- Objetos o artefactos de referencia, caracterizados por las propiedades funcionales como el gusto, el olor, la dureza, el índice de octano, etc.

Las características fundamentales de los materiales de referencia son:

- a. Homogeneidad: debe asegurarse que los valores que se determinan en una muestra de un lote se puedan aplicar a cualquier otra muestra, dentro de los límites de incertidumbre indicados.
- b. Estabilidad: debe asegurarse la estabilidad en todo el periodo de validez del material de referencia certificado.
- c. Las condiciones de conservación y de utilización, deben estar bien definidas con el fin de asegurar la estabilidad.

La utilidad de un material de referencia certificado es:

- a) Calibración de un sistema de medición y mantenimiento de ese sistema de medición "calibrado" en un estado de control estadístico;
- b) Proporcionar un método básico, para estimar una función de calibración lineal bajo uno dos supuestos relacionados con la variabilidad de las mediciones, la linealidad de la función de calibración y la variabilidad de las mediciones, y con ello estimar el valor de una nueva determinación de concentración desconocida mediante la transformación de los valores medidos, obtenidos con la función de calibración;
- c) Proporcionar un método de control para el uso prolongado de una función de calibración, para detectar cuándo es necesario actualizar la función de calibración, y para estimar la incertidumbre de los valores medidos después de la transformación con la función de calibración;

### 3.4.3 Selección del material de referencia <sup>(7)</sup>

El kit Spectroquant PhotoCheck 1.14693.0001, es un conjunto de materiales de referencia, que con la ayuda de soluciones de control puede comprobar la exactitud de la longitud de onda y la linealidad de la medición de la absorbancia en fotómetros para el rango visible del espectro electromagnético, de los modelos: Fotómetros NOVA 30, NOVA 60, NOVA 400, Pharo 100, Pharo 300, PhotoLab S6, PhotoLab S12, PhotoLab Spektral, spectroFlex 6100 y spectroFlex 6600 y otros equipos.

### 3.4.4 Campo de aplicaciones <sup>(10, 11)</sup>

Este Kit realiza comprobación de los filtros del equipo, o permite conocer la respuesta de los ajustes de fotómetros o sistemas de medición a las siguientes longitudes de onda: 445 y 446 nm 520 y 525 nm 690 nm, es decir la comprobación de la linealidad de la medición de la absorbancia en fotómetros (ver Tabla N° 1).

Tabla N° 1: Soluciones de control para la comprobación de la exactitud de la longitud de onda y la linealidad de la medición.

<b>Cada set contiene:</b>	
- 2 cubetas con solución blanco (tapa blanca roscada) con la inscripción "Zero/ Null"	
- 2 cubetas vacías L 1 y L 2 para comprobación del lector de código de barras.	
<b>Soluciones de control</b>	<b>Para las longitudes de onda</b>
445-1 hasta 445-4	445 y 446 nm
525-1 hasta 525-4	520 y 525 nm
690-1 hasta 690-4	690 nm

Cada conjunto de soluciones de referencia está compuesto por varias celdas cilíndricas, acompañado del certificado de calidad, el cual especifica las condiciones del lote HC691375 (ver Anexo N° 1) del conjunto de soluciones control las cuales no son mostradas en su composición solo por su naturaleza química como una solución acido-sulfuros según su ficha de datos de seguridad.

### 3.4.5 Validez de la calibración <sup>(21)</sup>

Los sistemas de medición para los cuales se dispone de materiales de referencia aplican a sistemas de medición con una función de calibración lineal. Lo cual ofrece un método para examinar el supuesto de linealidad.

El resultado de las verificaciones realizadas se registró en el formato de control respectivo (ver Anexo N° 2). El resultado de la medición de un procedimiento de calibración resulta en una función de la calibración, que se utiliza para realizar transformaciones de futuros resultados de medición.

El término "transformación" se refiere a una corrección de las mediciones futuras si los valores aceptados de los materiales de referencia y los valores observados tienen las mismas unidades, o una traducción de las unidades de las medidas observadas a las unidades de los materiales de referencia. La validez de la función de calibración depende de dos condiciones:

- a) Que las mediciones a partir de las cuales se calculó la función de calibración son representativas de las condiciones normales bajo las cuales opera el sistema de medición; y
- b) Que el sistema de medición está en un estado de control.

El experimento de calibración debe estar diseñado para garantizar que el método de control determine, tan pronto como sea posible, cuándo el sistema debe considerarse como "fuera de control".

Por lo cual solo es aplicable a los sistemas de medición que están relacionados linealmente con sistemas de referencia, verificando si el supuesto de linealidad es válido, por lo que se deben usar más de dos materiales de referencia durante el experimento de calibración, lo cual es conocido como "el método básico". Utilizando varios materiales de referencia, el método básico proporciona una estrategia y técnica para analizar los datos recopilados durante el experimento de calibración.



Si no se cuestiona la linealidad (no se pone en duda la tendencia lineal), entonces se puede usar un método alternativo, más simple que el método básico, para estimar una función de calibración lineal basada en un punto.

Este método de "calibración de un punto" (después de una transformación de nivel cero) no permite ninguna prueba de suposiciones, pero es un método rápido y fácil para "recalibrar" un sistema que se ha estudiado más a fondo durante experimentos previos.

Si la linealidad es cuestionable, entonces se puede usar una segunda alternativa, llamada "Braketing".

El método básico y el método de un punto se basan en el supuesto de que el esfuerzo invertido en la calibración será válido durante un período de estabilidad del proceso.

Para estudiar el período durante el cual la calibración es válida, debe existir un método de control, el cual está diseñado para detectar si se han producido cambios en el sistema que justifican una investigación y/o una recalibración. El método de control también proporciona una forma sencilla de determinar la precisión de los valores que se han transformado con una función de calibración determinada.

El método de Braketing requiere mucho trabajo, pero puede proporcionar una mayor precisión en la determinación de los valores de cantidades desconocidas. En general, este método consiste en rodear lo más estrechamente posible (paréntesis) cada cantidad desconocida por dos materiales de referencia, extraer un valor transformado para la cantidad desconocida de las mediciones y los valores de los dos materiales de referencia.

En este caso se asume la estabilidad del sistema de medición a corto plazo (estabilidad durante la medición de la cantidad desconocida y de los dos

materiales de referencia). La linealidad se asume únicamente en el intervalo entre los valores de los dos materiales de referencia utilizados.

### **3.4.6 Sistemas de medición <sup>(3)</sup>**

En cuanto a los procedimientos de análisis utilizados por los equipos, pueden clasificarse en tres tipos diferentes:

- a) Tipo I: aplicación directa de las leyes de la física o parámetros químicos. En este caso, para obtener un resultado se aplica un cálculo, basado en leyes físicas o en los parámetros químicos involucrados, sobre mediciones realizadas durante el proceso. Por ejemplo, la masa de una muestra o el Volumen utilizado en una valoración.
- b) Tipo II: cuantificación por interpolación en una curva de calibración. Cuando se asume que no hay influencia de la matriz, se compara el contenido de la muestra a analizar con muestras de calibración de contenido conocido, utilizando un sistema de detección que tenga una respuesta preferiblemente lineal. El valor del contenido de la muestra se determina por interpolación. Esto supone que cualquier otra diferencia en composición forma, etc. entre la muestra a analizar y las de calibración no tiene ningún efecto en la respuesta o es despreciable comparado con la incertidumbre del resultado.
- c) Tipo III: cuantificación por interpolación en una curva de calibración, cuando existe influencia matricial. En este caso, se compara el contenido de la muestra a analizar con muestras de calibración de contenido conocido. La señal del sistema de detección utilizado varía no sólo con el contenido del elemento o molécula a analizar, sino con otras diferencias en la matriz. Si esta influencia de la matriz se ignora, la respuesta vendría afectada por un error.

Al equipo NOVA 60 le corresponde un sistema de medición tipo II, un esquema descriptivo del equipo se encuentra en el Anexo N° 3 y las especificaciones del equipo están declaradas en el Anexo N° 4.

### **3.5 PRINCIPIOS DE FOTOMETRÍA** <sup>(10)</sup>

Cuando se transmite un rayo de luz a través de una solución coloreada, este pierde intensidad, en otras palabras, una parte de la luz es absorbida por la solución. Así que, según cual sea la sustancia la absorción tiene lugar a determinadas longitudes de onda.

Para seleccionar la longitud de onda del espectro total de una lámpara de wolframio-halógeno (para el intervalo Visible), de una lámpara de deuterio (para el intervalo UV) o de una lámpara de xenón (que cubre la región UV y parte del visible) se pueden utilizar monocromadores (por ejemplo: Filtros de interferencia de banda estrecha, redes) en los espectrofotómetros y filtros en los fotómetros. Para luego buscar su lectura en un sistema de detección específico según la región de la medición: de los 200 a los 380 nm en la región UV y de los 380 nm a los 760 nm para la región visible (según la ISO 21348 “Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories”).

#### **3.5.1 Ley de Lambert-Beer** <sup>(10)</sup>

Los experimentos de Bouguer (1698–1758) y Lambert (1728–1777) mostraron que la absorbancia depende del espesor de la capa absorbente de la cubeta usada. La relación entre la absorbancia y la concentración del analíto en cuestión fue descubierta por Beer (1825–1863).

La combinación de estas dos leyes naturales conduce a la derivación de la ley de Lambert-Beer, que puede ser descrita en la forma de la siguiente ecuación:

$$A = \varepsilon \lambda c d$$

Donde:

$\epsilon\lambda$  = Absortividad molar, en L/mol·cm

d = Longitud de paso en la cubeta, en cm

c = Concentración del analíto, en mol/l

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electro magnética.

Este proceso transfiere energía a la molécula, ejerciendo transiciones electrónicas, lo cual provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente.

Por consiguiente, la absorción de la radiación atenúa el rayo incidente de acuerdo con la ley de la absorción. Esta ley da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia, que recorre el rayo en el medio absorbente.

En la Figura N° 2 se representa un diagrama de las distintas transiciones electrónicas en las regiones ultravioleta y visible.

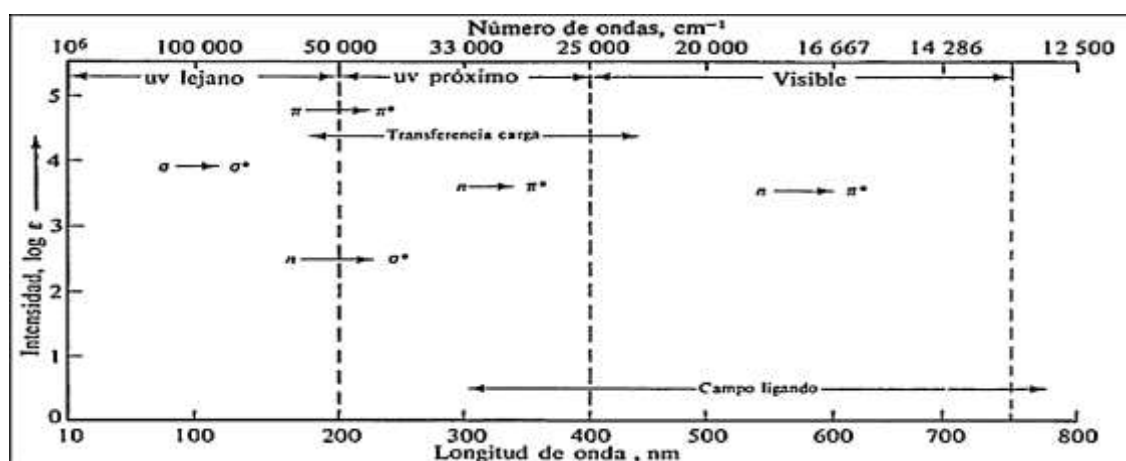


Figura N° 2: Regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético y tipos de bandas de absorción más frecuentes.

La Figura N° 3 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente de espesor “b” en centímetros y concentración “c” en g/L o mol/L.

Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes la energía radiante del rayo disminuye de  $P_0$  hasta  $P$ , la transmitancia  $T$  de la solución, es la fracción de la radiación incidente que transmite la solución, tal como se muestra en la Figura N° 3.

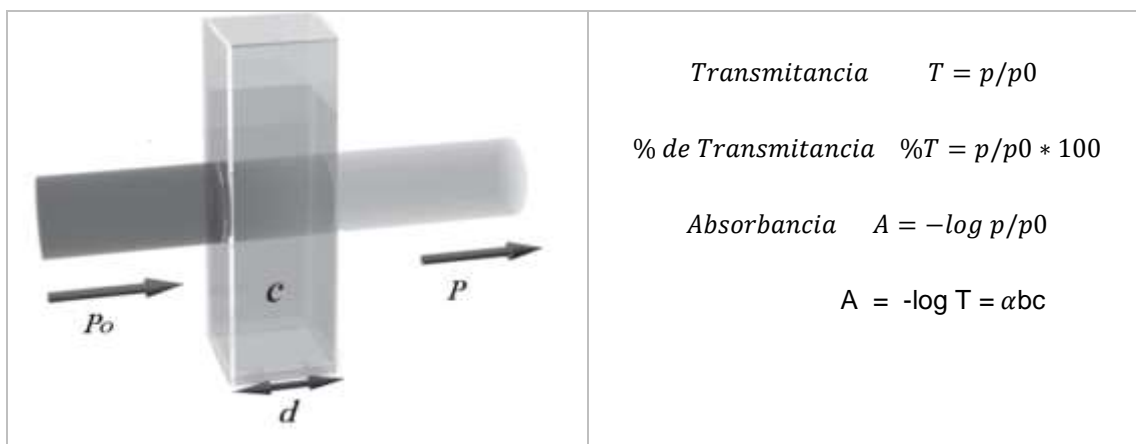


Figura N° 3: Diagrama de atenuación de la radiación electromagnética para el cálculo de la Transmitancia y Absorbancia.

La transmitancia suele expresarse como porcentaje de transmitancia y este resultado puede ser normalizado para obtener el camino óptico “c” (o espesor de celda o longitud de la celda) para un método dado o forma (rectangular o cilíndrica).

La absorbancia  $A$  de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica, matemáticamente es una forma poco eficiente de analizar datos así que se transforma con la función negativa  $\log_{10}$ . De esta forma el aumento en la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia.

Normalmente, la transmitancia y absorbancia, no pueden medirse en las ecuaciones anteriores, por que la solución que se va a analizar está contenida en una celda ya que en las paredes de la celda pueden existir pérdidas por reflexión y dispersión. Para compensar estos efectos, la energía del haz transmitido por la solución del analíto se compara con la energía de un haz que atraviesa una celda casi idéntica que contiene solo el disolvente del analíto (o un blanco). De esta manera, se obtiene una absorbancia experimental que se aproxima mucho a la verdadera absorbancia de la solución.

El haz incidente o inicial “ $P_0$ ” es el que corresponde al haz de luz que atraviesa la celda que contiene el solvente o blanco y “ $P$ ” corresponde al haz de luz que atraviesa a la celda que contiene el analíto en mismo solvente, permitiendo que se pueda relacionar linealmente la absorbancia de una sustancia con la concentración de la misma a una longitud de onda constante de radiación electromagnética, correspondiendo a lo que establece el principio de Beer-Lambert-Bouguer.

### **3.5.2 Sistemas fotométricos** <sup>(10)</sup>

Los fotómetros que forman parte del sistema de análisis Spectroquant presentan los siguientes aspectos:

- Las funciones de calibración de todos los métodos de ensayo aplicables están almacenadas electrónicamente.
- El valor de medida puede leerse inmediatamente en la pantalla en la concentración deseada.
- La selección del método de los kits de ensayo Spectroquant (kits de cubetas y de reactivos) se seleccionan automáticamente por lectura de un código de barras.
- Todos los formatos de cubetas utilizados son reconocidos automáticamente y se selecciona el intervalo de medida.

- Presenta métodos para el aseguramiento de la calidad analítica (AQS en alemán) haciendo de los valores de medición: resultados analíticos seguros, comprobables y reconocidos.
- Los nuevos métodos pueden actualizarse de Internet y guardarse de forma permanente en el instrumento.

El fotómetro Spectroquant Nova 60, modelo 1097510001 (ver figura N° 4 y anexo N° 3) con una cobertura de operación con filtros en las longitudes de onda: 340; 410; 445; 500; 525; 550; 565; 605; 620; 665; 690 nm;  $820 \pm 2\text{nm}$ .

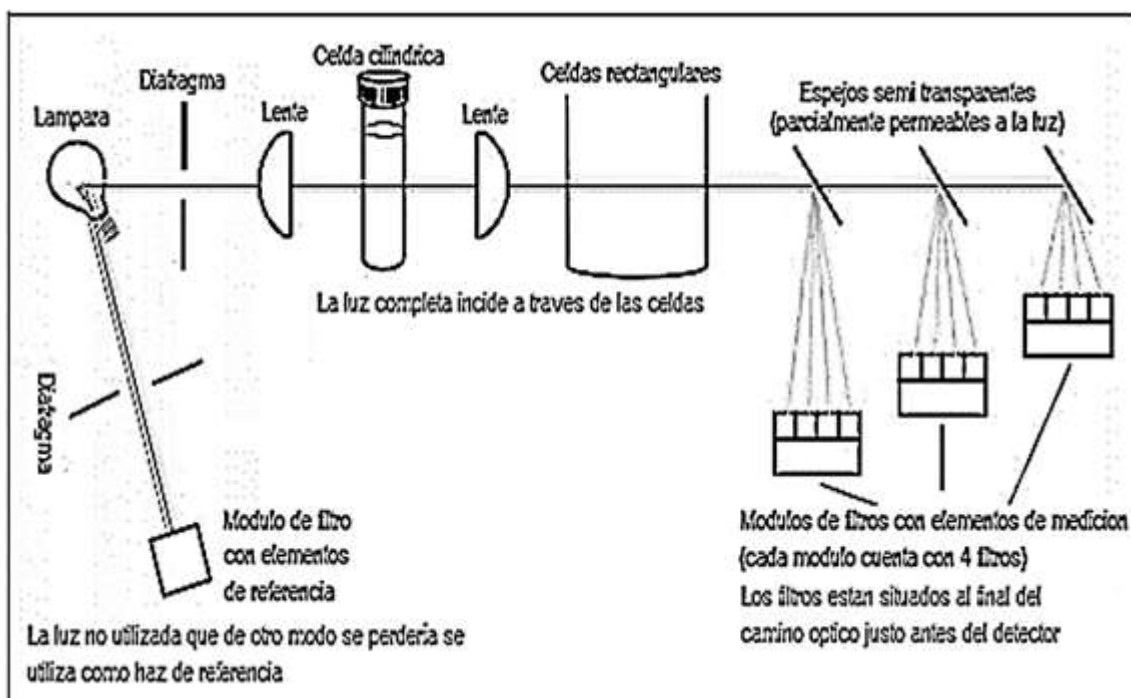


Figura N° 4: Diagrama de la distribución óptica del fotómetro Nova 60.

Todos los kits de reacción están provistos de código de barras para asegurar la identificación automática del parámetro analizado y un sistema integrado de garantía de calidad para análisis que realiza una verificación al encender el equipo, con opciones de auto programación y uso de kits de prueba y sus curvas de calibración preinstalados.

### **3.5.3 Principio de funcionamiento de los sistemas de medición <sup>(10)</sup>**

Por medio de reactivos, el componente de una muestra a analizar se convierte en un compuesto coloreado en una reacción específica. Los reactivos o mezclas de reactivos contienen, además del reactivo selectivo para un parámetro a determinar, sustancias auxiliares esenciales para el curso de la reacción. Estos incluyen, por ejemplo, soluciones amortiguadoras para ajustar el pH al valor óptimo para la reacción, y agentes enmascarantes que suprimen o minimizan la influencia de iones interferentes.

Las reacciones de color se basan en la mayoría de los casos en procedimientos analíticos normalizados, o desarrollados según la bibliografía o de desarrollo propio.

### **3.5.4 Intervalos de medida <sup>(10)</sup>**

La intensidad del color de una solución, medida como absorbancia, es proporcional a la concentración del analito respectivo solamente dentro de un intervalo determinado. Este intervalo de medida (intervalo efectivo de aplicación) está almacenado electrónicamente en el equipo Nova 60 para cada kit de ensayo individual, en la figura N° 5 se representa el intervalo de medida en el fotómetro Nova 60.

Por debajo del intervalo de medida especificado, debe utilizarse una celda diferente u otro procedimiento. El límite inferior del intervalo de medida, toma la forma de no linealidad de la curva de calibración, tal como se muestra en la figura N° 5, y está dado por el límite de determinación.

El límite superior del intervalo de medida se caracteriza por no existir una relación lineal entre concentración y absorbancia. En tal caso la muestra debe diluirse de manera que se encuentre idealmente en el centro del intervalo efectivo de aplicación (medición con el error mínimo).



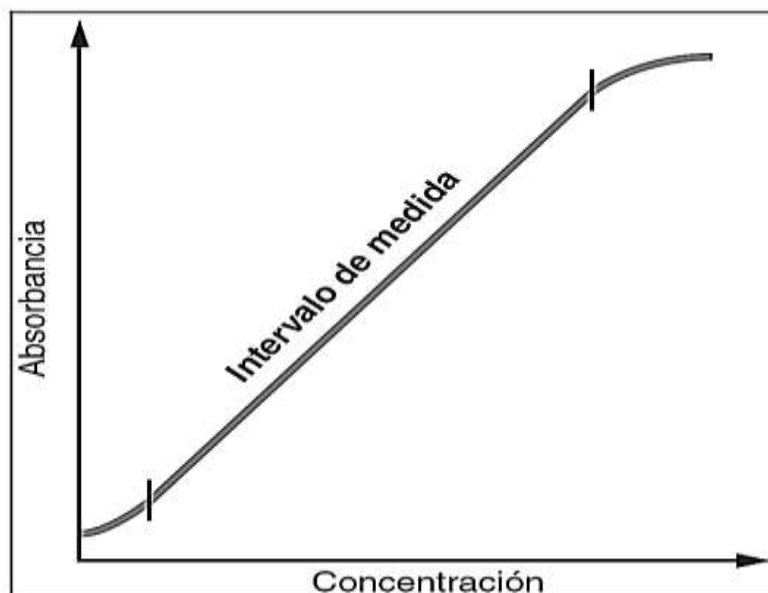


Figura N° 5: Representación del intervalo de medida de los fotómetros pertenecientes al sistema analítico Spectroquant.

### 3.6 ESTUDIO DE LA CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE FOTOMETRÍA VISIBLE NOVA 60 <sup>(1)</sup>

Al diseñar el estudio, se deben tomar dos decisiones:

- El número de soluciones de material de referencia a utilizar, y
- El número de réplicas de cada solución a analizar.

En cada estudio, debe haber un número suficiente de soluciones de distintas concentraciones y un número adecuado de réplicas para permitir lo siguiente:

- a. Detección de la curvatura en los datos,
- b. Modelado de la desviación estándar de respuesta (para ver si el estadístico aplicado tiene tendencia a la concentración), y
- c. Uso de la curva de calibración (para predecir las concentraciones de la muestra) sin extrapolación en ninguno de los extremos.

En el proceso de diseño, es útil proponer un modelo y un nivel de confianza para la curva de calibración. Un punto de partida o la regla de oro es un diseño de 5 x 5 (es decir, cinco réplicas de cada una de las cinco concentraciones, que suelen incluir soluciones blanco). Sin embargo, el plan final debe basarse en el uso previsto de la curva de calibración para las predicciones de la muestra.

### **3.7 ANÁLISIS DE VARIANZA <sup>(5)</sup>**

El análisis de varianza (ANOVA) sirve para comparar varios grupos en con una variable cuantitativa. Se trata, por tanto, de una generalización de la prueba T para dos muestras independientes al caso de diseños con más de dos muestras.

A la variable categórica (nominal u ordinal) que define los grupos que se desea comparar se denomina independiente o factor. A la variable cuantitativa (intervalo o razón) en la que se desea comparar los grupos se denomina dependiente.

El ANOVA aplicado a la verificación de la linealidad de una calibración o verificación, permite obtener información sobre el resultado de esa comparación. Es decir, permite concluir si los rendimientos de diferentes programas de verificación difieren el promedio del rendimiento utilizado.

La hipótesis que se pone a prueba en el ANOVA es que las medias poblacionales son iguales. Si esto ocurre, eso significa que los grupos no difieren en la variable cuantitativa y que, en consecuencia, la variable categórica o factor es independiente de la cuantitativa.

La estrategia para poner a prueba la hipótesis de igualdad de medias consiste en obtener un estadístico, llamado F, que refleja el grado de coincidencia existente entre las medias que se están comparando.

El numerador del estadístico F es una estimación de la varianza poblacional basada en la variabilidad existente entre las medias de cada grupo  $\sigma_1^2 = n\sigma_y^2$ . El denominador del estadístico F es también una estimación de la varianza

poblacional, pero basada en la variabilidad existente dentro de cada grupo  $\sigma_2^2 = s_j^2$  (j se refiere a los distintos grupos o niveles del factor):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{MS_{\text{entre}}}{MS_{\text{dentro}}}$$

Si las medias poblacionales son iguales. Las medias muestrales serán parecidas existiendo entre ellas tan solo diferencias atribuibles al azar en este caso la estimación (basada en las diferencias entre las medias)  $\sigma_1^2$  reflejará el mismo grado de variación que la estimación  $\sigma_2^2$  basada en las diferencias entre las puntuaciones individuales), así, el coeficiente F tomará un valor próximo a uno. Si las medias muestrales son distintas, la estimación  $\sigma_1^2$  reflejara mayor grado de variación que la estimación  $\sigma_2^2$  y el coeficiente F tomara un valor mayor que uno.

Cuando más diferente sean las medias, mayor será el valor de F.

Si las poblaciones muestreadas son normales y sus varianzas son iguales, el estadístico F se distribuye según el modelo de probabilidad F de Fisher-Snedecor (es decir, los grados de libertad del numerador son el número de grupos menos uno; los del denominador, el número total de observaciones menos el número de grupos).

Al suponer cierta la hipótesis de igualdad de medias, se puede conocer en todo momento la probabilidad de obtener un valor como el obtenido o mayor.

Si el nivel crítico asociado al estadístico F (es decir, si la probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) es menor que 0.05, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias y se concluye que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. En caso contrario no se puede rechazar la hipótesis de igualdad y no se puede afirmar que los grupos comparados difieran en sus promedios poblacionales.

Este análisis se lleva a cabo al comparar los resultados de verificaciones periódicas para conocer si la calibración de un equipo de medición se mantiene

con el tiempo o requiere de procesos de calibración externa mucho más periódicos a los establecidos en el sistema de calidad implementado, con lo cual contribuye al establecimiento del aseguramiento de la calidad de los resultados.

### **3.8 FRECUENCIA DE CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE MEDICIÓN** <sup>(5, 9)</sup>

El control del equipo de inspección, medición y prueba, es el mecanismo que los sistemas de calidad utilizan o refieren para asegurar la confiabilidad de la instrumentación relacionada con las diferentes variables que afectan la calidad de los resultados de la medición.

La norma internacional ISO 10012 establece en el numeral 3.1 que, la confirmación metrológica es el conjunto de operaciones requeridas para asegurar que una parte del equipo de medición cumple con los requerimientos para su uso.

La confirmación metrológica normalmente incluye calibración, cualquier ajuste necesario o reparación y subsecuente recalibración, así como cualquier sellado y etiquetado que se requiera.

La asignación y determinación de los periodos de recalibración o confirmación metrológica, forma parte de éste control de los equipos de laboratorio, las referencias más importantes relacionadas con este tema son: Organización Internacional de Metrología Legal OIML D 10, Organización Internacional de Metrología Legal OIML D 20 y la norma ISO 10012 de la Organización Internacional de Normalización. El lapso de confirmación metrológica (periodo de recalibración) debe ser determinado por el usuario del instrumento de medición.

El documento de la Organización Internacional de Metrología Legal OIML D 10, el cual ha sido reproducido por la norma internacional ISO 10012, en su anexo A, indica los principales factores que influyen en la frecuencia de calibración, estos son:

- a. Tipo de equipo,
- b. Recomendación del fabricante,

- c. Tendencia de datos obtenidos de registros de calibración previos,
- d. Registros históricos de mantenimiento y servicio,
- e. Extensión y severidad de uso,
- f. Tendencia al desgaste y deriva,
- g. Frecuencia de revisiones cruzadas con otros patrones de referencia,
- h. Frecuencia y calidad de calibraciones y verificaciones internas,
- i. Condiciones ambientales (temperatura, humedad, vibraciones, etc.),
- j. Exactitud requerida de la medición,
- k. Costo de la calibración.

Al determinar el periodo de recalibración se debe tener en cuenta el compromiso entre los siguientes dos factores:

- Se debe mantener al mínimo el riesgo de que el instrumento de medición se salga de tolerancia, lo cual puede preverse con calibraciones frecuentes, pero, además,
- El costo anual, por concepto de servicios de calibración, debe mantenerse al mínimo.

La guía Organisation Internationale de Metrologie Légale (OIML D 10) recomienda los siguientes métodos para estimar el periodo de recalibración:

- a) Ajuste automático o en “escalera” (tiempo calendario),
- b) Carta de control (tiempo calendario),
- c) Tiempo en “uso”,
- d) Verificación en servicio o prueba de “caja negra”,
- e) Aproximación estadística.

Estos métodos describen técnicas gráficas y estadísticas que hacen uso de los resultados de calibración previos para estimar las tendencias de los instrumentos, estas tendencias deben utilizarse para determinar el periodo de recalibración.

Para el establecimiento del periodo de recalibración se consideran muchos factores como, por ejemplo: las recomendaciones del fabricante, la extensión y severidad del uso, influencia del ambiente, tolerancias y exactitud deseada de la medición, desviaciones con el tiempo, o por el uso.

Un sistema que mantenga lapsos de confirmación sin revisar, determinados únicamente por el fabricante, no es confiable. El ajuste de los lapsos de confirmación debe de ser posible para optimizar el balance de riesgos y costos. En la determinación de los periodos de recalibración los datos deben estar disponibles y darle la importancia al historial de calibración del equipo.

En esta investigación se implementará el método de carta de control (tiempo calendario), esta técnica es una de las herramientas más importantes del Control de calidad estadístico (SQC), un ejemplo de este registro se ilustra en la figura N° 6.

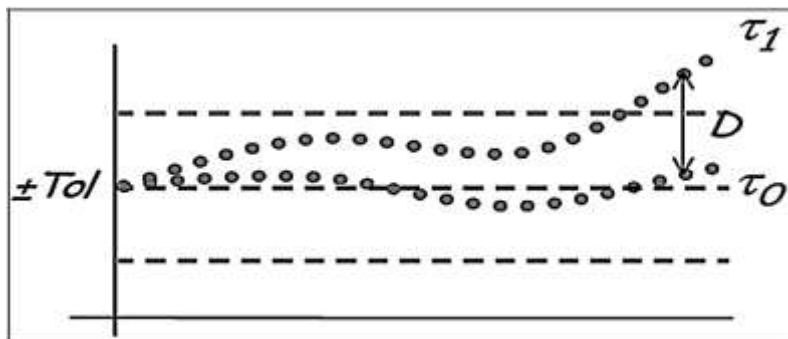


Figura N° 6: Ejemplo del Método de carta de control (tiempo calendario).

**CAPITULO IV**  
**DISEÑO METODOLOGICO**

## 4.0 DISEÑO METODOLOGICO

### 4.1 TIPO DE ESTUDIO:

- **Experimental:** El estudio se realizó en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- **Prospectivo:** Debido a que los resultados de esta investigación podrán ser utilizados para futuras investigaciones.
- **Exploratorio:** Porque se indaga y se recopiló información sobre un tema poco estudiado, y así definirlo concretamente para su estudio.

### 4.2 INVESTIGACIÓN BIBLIOGRÁFICA:

Se realizaron visitas en las diferentes bibliotecas:

- “Dr. Benjamín Orozco” de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
- Central de la Universidad de El Salvador (UES).
- “Hugo Lindo” de la Universidad Dr. José Matías Delgado.
- Universidad Nueva San Salvador (UNSSA).
- Universidad Alberto Masferrer (USAM).
- Internet.

### 4.3 INVESTIGACIÓN DE CAMPO

Para la realización de la presente investigación, se tomaron lecturas periódicas de soluciones patrón para fotómetro Spectroquant® PhotoCheck™ en el fotómetro visible Nova 60 utilizado en la prestación de servicios de análisis de agua que se utiliza en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Universidad de El Salvador, realizando dos lecturas semanales (cada lunes y cada viernes) por un período de tres meses, que comprende desde el 25 de marzo hasta el 25 de junio de 2019.



Adicionalmente se recolectaron los resultados de los informes de calibración realizados anualmente por parte de proveedor del equipo, tomando los datos de los informes de calibración correspondientes a los años 2010 al 2017 se realizó el análisis estadístico utilizando ANOVA, con la finalidad saber si existían diferencias significativas en la obtención de los datos a lo largo del tiempo (años). Estos datos también se utilizaron para establecer la frecuencia de calibración óptima del equipo de fotometría Nova 60.

#### **4.3.1 Ámbito de aplicación**

Dado que el Laboratorio de Análisis Físicoquímico de Aguas ha implementado en su sistema de calidad la Norma ISO 17025:2017 la cual tiene como uno de sus requisitos el procedimiento para garantizar la validez de los resultados. Este estudio establece el procedimiento para garantizar la validez de los resultados del equipo de fotometría Nova 60, utilizado en el análisis de aguas ofertados.

#### **4.3.2 Determinación de frecuencias de verificación**

La verificación del equipo de fotometría Nova 60 debe realizarse continuamente, en periodos determinados que dependen del comportamiento del equipo. Para esto se estudiaron los registros de las calibraciones realizadas, puesta en uso en 2009 hasta el 2018, habiendo recibido nueve procesos de verificación por parte de la empresa distribuidora, lo que permite conocer la frecuencia de verificaciones a realizar. Luego se utilizó un ejercicio de verificación continua dos veces por semana al contar con el kit de ensayos PhotoCheck para obtener el registro de cartas control del equipo.

#### **4.4 EQUIPO**

El equipo de fotometría visible NOVA 60, funciona en una espectroscopia de emisión de fotones, utiliza radiación electromagnética (luz) de la región visible del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780

nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El fotómetro NOVA 60 es adecuado para el análisis de rutina, en el rango visible, de todo tipo de agua y puede medir todas las pruebas de celda listas para usar, así como las pruebas de reactivos Spectroquant®. Realiza la lectura de códigos de barras de todas las pruebas de tubos y reactivos Spectroquant®, lo que resulta en la selección automática del método y presentación de resultado.

Provee de comprobaciones integradas de Aseguramiento/Control de la calidad en tres modos, comprobando: el instrumento, el método y el volumen de la muestra, los resultados obedecen a modos de medición de absorbancia, de concentración y transmisión.

## **4.5 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.5.1 Soluciones de verificación** (10, 11)

El kit de ensayos PhotoCheck contiene soluciones de color, estables, que se utilizan para analizar los filtros a: 445 nm, 525 nm y 690 nm, con las cuales se realizan ajustes de longitud de onda del fotómetro.

La exactitud del ajuste de longitud de onda y la linealidad de la medición de la extinción se verifica con 4 soluciones por cada longitud de onda. La trazabilidad de estas soluciones de ensayo con respecto a los patrones internacionales está garantizada dado que son analizados en un fotómetro de referencia que ha sido verificado frente al patrón primario (patrón del NIST). Estos valores se encuentran perfectamente documentados en el certificado de calidad del kit de soluciones (ver anexo N° 1).

#### **4.5.2 Procedimiento para lectura de blanco**

Así mismo, el kit incluye celdas vacías y celdas que contienen el blanco de trabajo en las verificaciones, si el equipo necesita alguna de ellas pueden utilizarse para la calibración del cero de absorbancia.

El procedimiento de calibración del cero de absorbancia a seguir es el siguiente:

- Acceder al menú configuración
- Llamar el sub menú configuración
- Llamar el sub menú AQS-funciones
- Entrar la contraseña (de fábrica 0000)
- Llamar el sub menú standarts-AQS
- Llamar el sub menú PhotoCheck
- Elegir input
- Calibración del cero de absorbancia

#### **4.5.3 Lectura de patrones de verificación de la calibración**

El fabricante del equipo establece que para la verificación de la linealidad del equipo. Se utiliza el kit Spectroquant PhotoCheck número 1.14693.0001, el campo de aplicación del mismo es la comprobación de la exactitud fotométrica y/o la comprobación de la linealidad de la medición de la absorbancia en fotómetros.

Los datos del certificado (ver anexo N° 1) se utilizarán para definir los valores nominales de absorbancia en el equipo y así mismo establecer sus tolerancias.

El procedimiento de verificación es el siguiente:

- Acceder al menú configuración
- Llamar el sub menú configuración
- Llamar el sub menú AQS-funciones
- Entrar la contraseña (de fábrica 0000)

- Llamar el sub menú standarts-AQS
- Llamar el sub menú PhotoCheck
- Elegir input
- Seleccionar 445-1 y entrar el valor de absorbancia para 445-1
- Entrar la tolerancia para 445-1 ( $\pm 0.020$ )
- Seleccionar el siguiente patrón 445-2, de esta manera ingresar todos los patrones PhotoCheck y sus tolerancias.
- En el submenú PhotoCheck patrones acceder a la opción output
- Seleccionar la forma de presentación en pantalla.
- Acceder al menú configuraciones
- Llamar el sub menú AQS-check
- Llamar el sub menú medidor Nota: El display del equipo muestra un mensaje solicitando L1 que son tubos parte del kit PhotoCheck.
- Colocar la cubeta (celda) L1, luego de la lectura automática solicitará L2.
- Luego el equipo solicitará los patrones en orden y mostrará la absorbancia una vez efectuada la lectura de la cubeta, se recopilan los datos en una tabla según corresponda a cada patrón.
- Repetir el procedimiento de acuerdo al programa de verificaciones.

#### **4.5.4 Programa de verificaciones del equipo de fotometría visible NOVA 60.**

Para el registro del programa de verificaciones se utilizará el formato F-29, el que servirá como base para las verificaciones del mismo, ya que no existe formato de verificaciones del equipo utilizando el set propuesto por el fabricante, ya que este proceso está contemplado para cada prueba en específico y no como una verificación general.

Por lo que se utilizará el formato para programas de la calibración de equipos (ver figura N° 7) para registrar esta actividad en el Laboratorio Físicoquímico de

Aguas junto con la propuesta de verificaciones al inicio y final de cada semana programada (ver tabla N° 2).

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA													
		LABORATORIO FISICOQUIMICO DE AGUAS											
		PROGRAMA DE CALIBRACION ANUAL DE EQUIPO											
AÑO: _____												F-29	
AREA: _____													
CODIGO	EQUIPO	MES											
		ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC

Figura N° 7: Formato de programa de calibración de equipos en el Laboratorio fisicoquímico de Aguas.

Tabla N° 2: Programa propuesto para las verificaciones del equipo Nova 60

2019	Semana							
	1		2		3		4	
	Lunes	Viernes	Lunes	Viernes	Lunes	Viernes	Lunes	Viernes
Abril								
Mayo								
Junio								

#### 4.5.5 Procedimiento de verificación del equipo NOVA 60. (10)

Según el manual del fabricante del equipo de fotometría NOVA 60, el aseguramiento analítico de la calidad (AQS) puede llevarse a cabo en dos niveles:

- a) AQS 1- supervisión del fotómetro (verificación).
- b) AQS 2- supervisión del sistema completo con soluciones patrón (calibración).

En esta investigación se utilizará en nivel de supervisión del fotómetro (verificación), ya que el equipo cuenta con un programa de calibraciones externas (supervisión del sistema completo con soluciones patrón), el cual se programa anualmente o según las necesidades del Laboratorio Físicoquímico de Aguas de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

El procedimiento de verificación a seguir es el siguiente:

- Acceder al menú configuración
- Llamar el sub menú configuración
- Llamar el sub menú AQS-funciones
- Entrar la contraseña (de fábrica 0000)
- Llamar el sub menú standarts-AQS
- Llamar el sub menú PhotoCheck
- Elegir input
- Seleccionar 445-1 y entrar el valor de absorbancia para 445-1
- Entrar la tolerancia para 445-1 ( $\pm 0.020$ )
- Seleccionar el siguiente patrón 445-2, de esta manera ingresar todos los patrones PhotoCheck y sus tolerancias.
- En el submenú PhotoCheck patrones acceder a la opción output
- Seleccionar la forma de presentación en pantalla.
- Acceder al menú configuraciones.
- Llamar el sub menú AQS-check.
- Llamar el sub menú medidor Nota: El display del equipo muestra un mensaje solicitando L1 que son tubos parte del kit PhotoCheck.
- Colocar la cubeta (celda) L1, luego de la lectura automática solicitara L2.
- Luego el equipo solicitara los patrones en orden y mostrará la absorbancia una vez efectuada la lectura de la cubeta, se recopilan los datos en una tabla según corresponda a cada patrón.
- Repetir el procedimiento de acuerdo al programa de verificaciones

#### 4.5.6 Elaboración de cartas de control de los datos resultantes de cada medición por cada longitud de onda. <sup>(16)</sup>

Con el registro de los resultados utilizando la forma recomendada en el set de materiales de referencia: tarjeta de control (ver Anexo N° 2), los resultados se graficarán en las cartas control para cada longitud de onda y nivel utilizado, tomando con límites la tolerancia las recomendadas por el fabricante en el certificado de calidad (ver Anexo N° 1).

Los resultados obtenidos se registrarán en un orden similar a tabla N° 3. Como resultado se podrá graficar cada absorbancia obtenida como un punto en la carta de control específica para cada longitud de onda, un ejemplo de este registro se puede ver en el Anexo N° 7.

Tabla N° 3: Resultados de los experimentos de verificación en cada fecha programada.

Tubo del set	Resultado del set 1	Resultado del set 2	Tolerancia recomendada por el fabricante
445-1			±0.020
445-2			±0.030
445-3			±0.040
445-4			±0.050
525-1			±0.020
525-2			±0.030
525-3			±0.040
525-4			±0.050
690-1			±0.020
690-2			±0.030
690-3			±0.040
690-4			±0.050

#### 4.5.7 Comprobación estadística de los datos de la verificación. <sup>(21)</sup>

El diagnóstico estadístico se centra en hacer elecciones estadísticamente correctas: un modelo y una técnica de ajuste, destacándose que estas son independientes entre sí.

La elección del modelo depende del resultado de la prueba de falta de ajuste (con la ayuda del patrón y los residuales). La elección de la técnica de ajuste

depende del comportamiento de las desviaciones estándar de las respuestas (apoyadas por la presencia o ausencia de un efecto de trompeta en el gráfico de residuos, ver Cuadro N° 1).

Cuadro N° 1: Pasos para realizar la comprobación estadística en el estudio de verificación en sistemas de medición.

	<b>Prueba estadística</b>	<b>Actividad</b>	<b>Diagnostico</b>
a.	Análisis estadístico de la respuesta lineal	Graficar respuesta obtenida en la medición vrs. Concentración verdadera.	Evalúa la forma general del diagrama de dispersión.
b.	Determinar el comportamiento de la desviación estándar de los resultados	Graficar el comportamiento de la desviación estándar frente a la concentración y valores ajustados con una línea recta, utilizando mínimos cuadrados ordinarios.	Verificar si el p-valor de la pendiente es significativo (es decir, $< 0.01$ )
c.	Ajustar el propuesto y $R^2$ ajustado	Realizar el ajuste del modelo propuesto y evaluar $R^2$ ajustado. Aunque es estadística de tendencia.	El valor de la pendiente debe estar cerca de 1.
d.	Examinar los residuos para verificar si la respuesta es aleatoria	Lo ideal es que la línea cero pase a través de la media de los residuos de cada tubo. En tal caso, habrá una dispersión aleatoria de los puntos. Si existe un patrón distinto (p. Ej., Parábola u onda sinusoidal), es probable que el modelo no sea adecuado.	La aparición de un “efecto trompeta” indica que la desviación estándar de las respuestas puede presentar una tendencia con la concentración.
e.	Evaluar el p-valor de la pendiente o cualquier término de orden superior)	Para los datos de calibración, el (y término de x siempre será significativo (es decir, el valor p del término debe ser $< 0.01$ ).	Para que los modelos de orden superior sean apropiados, los coeficientes de los términos adicionales también deben ser significativos
f.	Realizar una prueba de falta de ajuste (lack-of-fit o LOF)	Si el valor de p es $< 0.05$ , entonces el modelo no es adecuado.	La forma del patrón residual se debe usar para ayudar a seleccionar un modelo alternativo para ser probado
g.	Graficar y evaluar el intervalo de predicción.	Este paso importante indicará la Incertidumbre en las estimaciones de la muestra que se derivan de esta curva.	El ancho del intervalo dependerá del ruido de los datos y del nivel de confianza que se haya elegido.

Cuando se selecciona un modelo menos que adecuado para la curva de calibración, el ancho del intervalo de incertidumbre debe ajustarse para tener en cuenta el sesgo que existe.

Este proceso involucra siete partes básicas, las fórmulas matemáticas a utilizar se establecen en el anexo N° 6.



#### 4.5.8 Establecer la frecuencia de calibración del equipo de fotometría visible Nova 60. <sup>(9)</sup>

La guía de la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML D 10) recomienda muchos métodos para estimar el periodo de recalibración:

En esta investigación se implementó el método de carta de control (tiempo calendario), esta técnica es una de las herramientas más importantes del Control de calidad estadístico (SQC), un ejemplo de este registro se ilustra en la figura N° 6.

El proceso que se lleva acabo es:

- Seleccionar puntos de calibración significativos y los resultados se trazan en función del tiempo, para este caso las cuatro soluciones de concentración distinta para cada longitud de onda evaluada, en cada fecha de calibración anual del equipo.
- A partir de la gráfica, se calculan tanto la dispersión de los resultados como la deriva, (es la desviación media en un intervalo de calibración o, en el caso de instrumentos muy estables, la deriva en varios intervalos), calculando la deriva instrumental (la variación continua o incremental de una indicación a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medida) con la formula siguiente:

$$Deriva = \frac{D}{\tau_1 - \tau_0}$$

Dónde:

D= Desviación (la diferencia absoluta entre el resultado de la medición y el valor de referencia en el certificado de calidad del material respectivo);

$\tau_1$ = Resultado de la medición del material de referencia

$\tau_2$  = Valor promedio del material de referencia.

- A partir de estas cifras, se puede calcular el intervalo (lapso) óptimo de calibración, el cual será calculado por la fórmula:

$$Lapso \leq \frac{\pm Tolerancia}{Deriva}$$

Este método es factible de implementar ya que el Laboratorio Físicoquímico de Aguas cuenta con un historial de calibraciones anuales del fotómetro visible NOVA 60 desde la puesta en uso del equipo en el año 2009 y se podrá contar con el material de referencia recomendado por el fabricante, para establecer el periodo de verificación óptimo.

**CAPITULO V**  
**RESULTADOS**

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

### 5.1 Análisis de varianza (ANOVA) aplicando a los datos de calibración del equipo NOVA 60.

La calibración es uno de los componentes críticos de la evaluación del desempeño en el laboratorio al implementar un sistema de aseguramiento de calidad tan completo como la norma ISO/IEC 17025 vigente.

Es importante aclarar que, para un sistema de medición analítico, la calibración independiente o externa, no siempre es costeable; para el caso del fotómetro NOVA 60, sus calibraciones se realizaron anualmente desde su puesta en uso. Además, que los requisitos para el aseguramiento de la validez de los resultados (requisito 7.7) de la Norma ISO 17025, exigen los procesos de validación de los métodos acreditados y el control de calidad específico de cada metodología aplicada.

Los resultados de los procesos de calibración externa realizados al fotómetro Nova 60, se establecen en la tabla N° 4 y la información completa de los materiales de referencia utilizados en cada fecha de calibración se registran en la tabla N° 5.

No obstante, el uso correcto combinado con la periodicidad de este servicio, asegura un desempeño adecuado.

Adicional a lo anterior, desde el punto de vista del aseguramiento de la calidad de las mediciones analíticas, la calibración definida como “el conjunto de operaciones que se establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre valores de cantidades indicadas por un instrumento de medición o sistema de medición, o los valores representados por una medida del material de referencia, contra los valores correspondientes obtenidos a partir de los patrones”<sup>(7)</sup>, (ver figura N° 8).

Tabla N° 4: Resultados de calibraciones externas del equipo de fotometría visible Nova 60.

1a calibración		2a calibración		3a calibración	
Estado inicial	23 de julio de 2009	Estado inicial	5 de octubre de 2010	Estado inicial	4 de mayo de 2011
0.109	0.195	0.195	0.198	0.196	0.193
0.417	0.503	0.502	0.500	0.502	0.499
0.923	1.010	1.003	1.002	1.009	1.007
1.425	1.512	1.505	1.507	1.511	1.509
0.169	0.198	0.196	0.198	0.197	0.193
0.469	0.498	0.491	0.495	0.494	0.491
0.961	0.990	0.986	0.989	0.987	0.983
1.455	1.483	1.467	1.476	1.480	1.475
0.152	0.204	0.206	0.204	0.206	0.205
0.451	0.504	0.507	0.505	0.506	0.505
0.964	1.015	1.022	1.018	1.018	1.016
1.453	1.506	1.512	1.507	1.508	1.506
4a calibración		5a calibración		6a calibración	
Estado inicial	31 de julio de 2012	Estado inicial	31 de julio de 2013	Estado inicial	16 de julio de 2014
0.206	0.198	0.206	0.199	0.204	0.200
0.504	0.498	0.503	0.497	0.501	0.499
1.008	1.001	1.005	1.000	1.005	1.002
1.513	1.505	1.504	1.503	1.510	1.507
0.200	0.199	0.200	0.199	0.206	0.206
0.497	0.498	0.496	0.495	0.504	0.504
0.994	0.996	0.989	0.990	0.989	0.987
1.492	1.494	1.482	1.487	1.490	1.490
0.204	0.199	0.206	0.201	0.202	0.201
0.507	0.500	0.511	0.504	0.520	0.519
1.000	0.993	1.005	1.000	1.016	1.013
1.516	1.511	1.523	1.514	1.531	1.530
7a calibración		8a calibración		9a calibración	
Estado inicial	18 de agosto de 2015	Estado inicial	29 de agosto de 2016	Estado inicial	31 de enero de 2018
0.205	0.202	0.196	0.204	No realizado	0.204
0.506	0.502	0.485	0.497	No realizado	0.501
1.008	1.004	0.984	0.996	No realizado	1.000
1.509	1.508	1.491	1.503	No realizado	1.496
0.207	0.207	0.193	0.201	No realizado	0.200
0.499	0.501	0.498	0.502	No realizado	0.504
0.984	0.986	0.975	0.983	No realizado	0.992
1.488	1.491	1.491	1.502	No realizado	1.505
0.206	0.202	0.192	0.205	No realizado	0.206
0.524	0.522	0.497	0.509	No realizado	0.504
1.020	1.016	1.0001	1.013	No realizado	1.016
1.536	1.535	1.500	1.508	No realizado	1.510

Tabla N° 5: Información de Certificados de calidad en calibraciones externas del equipo de fotometría visible Nova 60.

1a calibración		2a calibración		3a calibración	
23 de julio de 2009	Valor esperado	5 de octubre de 2010	Valor esperado	4 de mayo de 2011	Valor esperado
Numero de catalogo 1.14693.0001	0.197	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.197	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.196
	0.504		0.504		0.497
	1.000		1.000		1.001
	1.505		1.505		1.507
Lote HC773702	0.200	Lote HC773702	0.200	Lote HC816089	0.200
	0.497		0.497		0.502
	0.995		0.995		1.000
Vencimiento 31/10/2010	1.488	Vencimiento 31/10/2010	1.488	Vencimiento 30/9/2011	1.494
	0.204		0.204		0.202
	0.498		0.498		0.502
	1.006		1.006		0.991
	1.488		1.488		1.488

4a calibración		5a calibración		6a calibración	
31 de julio de 2012	Valor esperado	31 de julio de 2013	Valor esperado	16 de julio de 2014	Valor esperado
Numero de catalogo 1.14693.0001	0.200	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.199	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.199
	0.495		0.495		0.495
	0.999		1.000		1.000
	1.494		1.500		1.500
Lote HC080151	0.199	Lote HC382327	0.205	Lote HC382327	0.205
	0.497		0.494		0.494
	0.994		0.986		0.986
Vencimiento 00/3/2013	1.497	Vencimiento 30/4/2016	1.487	Vencimiento 30/4/2016	1.487
	0.198		0.200		0.200
	0.495		0.509		0.509
	0.986		1.009		1.009
	1.484		1.500		1.500

7a calibración		8a calibración		9a calibración	
18 de agosto de 2015	Valor esperado	29 de agosto de 2016	Valor esperado	31 de enero de 2018	Valor esperado
Numero de catalogo 1.14693.0001	0.199	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.206	Numero de catalogo 1.14693.0001	0.206
	0.495		0.498		0.498
	1.000		0.996		0.996
	1.500		1.493		1.493
Lote HC382327	0.205	Lote HC547988	0.204	Lote HC547988	0.204
	0.494		0.501		0.501
	0.986		0.995		0.995
Vencimiento 30/4/2016	1.487	Vencimiento 31/1/2018	1.502	Vencimiento 31/1/2018	1.502
	0.200		0.203		0.203
	0.509		0.497		0.497
	1.009		0.997		0.997
	1.500		1.487		1.487

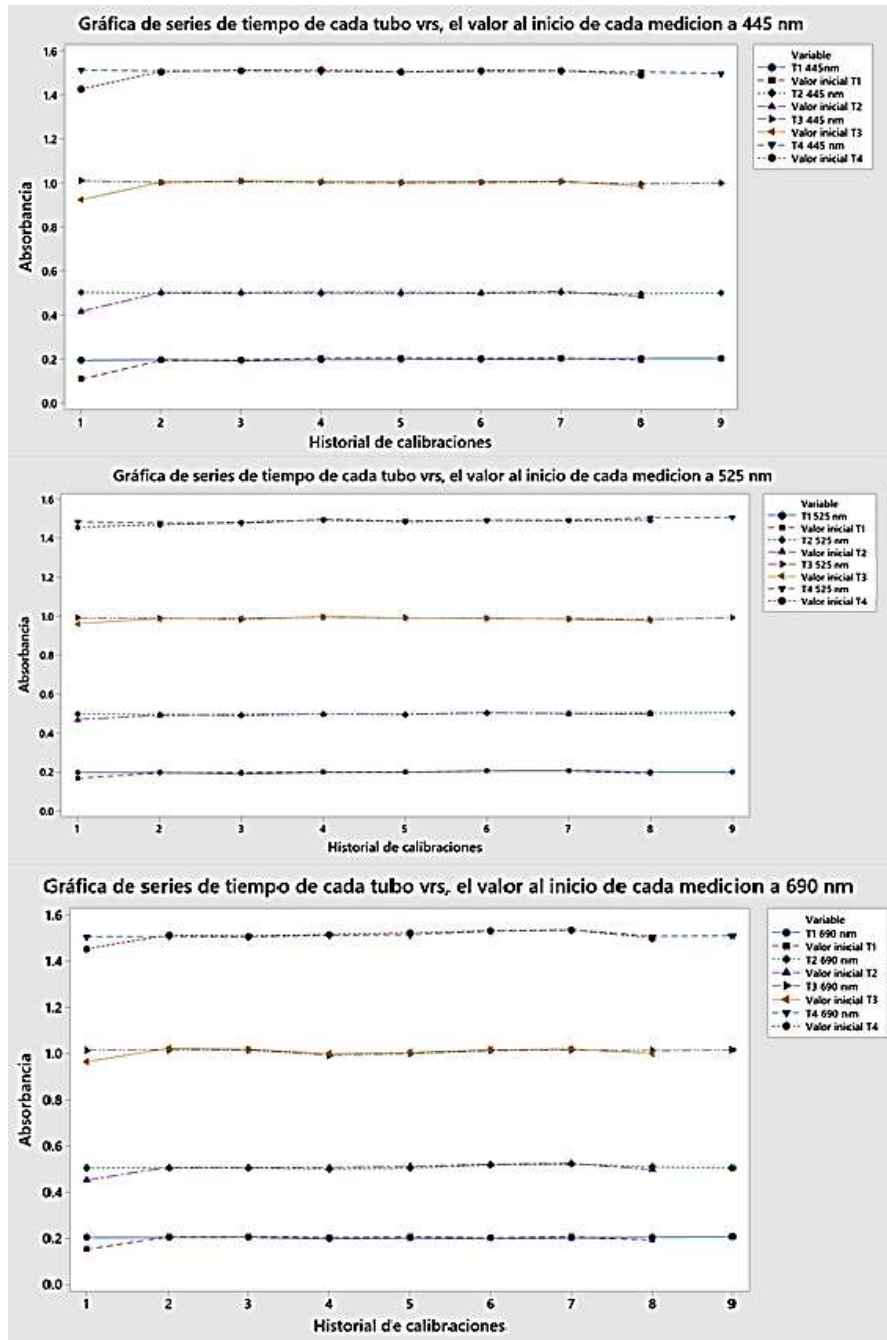


Figura N° 8: Variación de los resultados de absorbancia en el tiempo de uso a 445, 525 y 690 nm.

Basándose en esto, se deduce que el instrumento o sistema de medición está calibrado cuando “se obtiene una expresión numérica que relaciona un valor de referencia con la respuesta instrumental, como: un factor de calibración o una serie de factores de calibración, representados por una curva de calibración con su valor de incertidumbre asociada”<sup>(7)</sup>, los anexos N° 9 y 10 contienen los certificados de calibración con sus decretos de conformidad y los certificados de calidad del material de referencia utilizado en cada ocasión.

El set de comprobación PhotoCheck está diseñado por el fabricante del equipo, para probar la precisión de la longitud de onda de todos los fotómetros y espectrofotómetros de Merck. Puede usarse como estándar secundario para probar instrumentos de acuerdo con Normas DIN/ISO 9000 e ISO 14000.<sup>(11)</sup>

Las soluciones de color estables se pueden usar para probar los siguientes filtros del fotómetro y las configuraciones de longitud de onda a: 445/446 nm, 520/525 nm y 690 nm.

La precisión del ajuste de la longitud de onda y la linealidad de la medición de extinción se verifican con 4 soluciones por cada longitud de onda.

La trazabilidad de estas soluciones de prueba a los estándares internacionales se garantiza examinándolas en un fotómetro de referencia que se compara con el estándar primario (estándar NIST).<sup>(11)</sup> Estos valores están debidamente documentados y se suministra el certificado de calidad como parte del conjunto de cada set (ver anexo N° 10).

En cuanto a la deriva de los valores del fotómetro Nova 60 con respecto al tiempo de uso (en años), En la tabla N° 6 se observa el análisis de varianza comparando los datos de las calibraciones segunda a octava (ya que con estas se tienen cifras con las cuales hacer la comparación) y asumiendo que no existe diferencia entre las varianzas de los resultados, se observa que no existe evidencia significativa en la variación de los resultados en el tiempo (ya que el valor-P es menor a 0.05)



entre el valor de la medición antes del ajuste o calibración y del valor adquirido luego de este proceso (ver figura N° 9).

Tabla N° 6: Análisis de varianza de las mediciones iniciales y finales en la calibración del fotómetro Nova 60.

Análisis de Varianza		445 nm			
Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	4.87945	4.87945	136670.21	0.000
Error	26	0.00093	0.00004		
Total	27	4.88038			
Análisis de Varianza		525 nm			
Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	6.71289	6.71289	444806.78	0.000
Error	26	0.00039	0.00002		
Total	27	6.71329			
Análisis de Varianza		690 nm			
Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	1	6.98573	6.98573	198459.18	0.000
Error	26	0.00092	0.00004		
Total	27	6.98665			

Con lo cual se comprueba que la estabilidad de las lecturas en el tiempo y su validez está asegurada en las pruebas realizadas al utilizar el equipo Nova 60, este comportamiento se reproduce en el rango de verificaciones cubiertas por el set de verificaciones Spectroquant PhotoCheck, hechas desde su puesta en uso en 2009, la cual se ha mantenido año tras año sin variación, por lo que es adecuado el supuesto de proponer un tiempo más amplio entre las verificaciones en el equipo Nova 60.

## 5.2 Verificación del equipo NOVA 60 evaluando la calibración lineal del equipo.

El programa de calibración del fotómetro NOVA 60, establece que se debe realizar al menos una vez por año (asumiendo que el laboratorio no cuenta con el set de verificaciones). Al contar con un set de verificaciones se pueden programar verificaciones mucho más periódicas.

Debido a esto se programaron verificaciones semanales en el periodo comprendido desde el 25 de mayo al 25 de junio de 2019, realizando mediciones de las soluciones del set Spectroquant PhotoCheck dos días a la semana (cada lunes y cada viernes de preferencia), evaluando cada tubo y su réplica (ya que cada set consta de dos series de tubos para verificación provenientes del mismo lote de producción) ver figura N° 9.

Los resultados obtenidos se registraron en la tabla N° 7 para las lecturas de los cuatro tubos y sus réplicas de la longitud de onda de 445 nm, en la tabla N° 8 para las lecturas de los cuatro tubos y sus réplicas de la longitud de onda de 525 nm y en la tabla N° 9 para las lecturas de los cuatro tubos y sus réplicas de la longitud de onda de 690 nm.

Tabla N° 7: Resultados de lecturas de absorbancia a 445 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.

Valor esperado		0.201		0.506		1.007		1.510	
N°	Fecha	T1	D1	T2	D2	T3	D3	T4	D4
1	25/Marzo	0.187	0.192	0.497	0.497	1.000	1.004	1.495	1.508
2	29/Marzo	0.185	0.188	0.496	0.495	0.999	0.995	1.495	1.508
3	08/Abril	0.189	0.194	0.500	0.500	1.003	1.001	1.496	1.511
4	12/Abril	0.190	0.193	0.501	0.499	1.003	0.998	1.497	1.509
5	23/Abril	0.192	0.196	0.504	0.501	1.006	1.003	1.502	1.512
6	26/Abril	0.195	0.194	0.503	0.500	1.005	1.002	1.510	1.509
7	29/Abril	0.191	0.195	0.501	0.501	1.005	1.003	1.500	1.512
8	03/Mayo	0.194	0.196	0.503	0.502	1.007	1.005	1.504	1.515
9	06/Mayo	0.193	0.195	0.503	0.502	1.006	1.004	1.503	1.513
10	08/Mayo	0.194	0.194	0.503	0.502	1.006	1.003	1.503	1.512
11	15/Mayo	0.189	0.190	0.489	0.489	1.001	1.000	1.500	1.501
12	17/Mayo	0.187	0.190	0.496	0.497	1.000	0.999	1.497	1.508
13	20/Mayo	0.183	0.185	0.493	0.493	0.995	0.995	1.494	1.504
14	22/Mayo	0.186	0.187	0.495	0.495	0.998	0.997	1.497	1.507
15	28/Mayo	0.190	0.212	0.501	0.505	1.004	1.008	1.502	1.516
16	31/Mayo	0.186	0.195	0.495	0.499	1.002	1.010	1.498	1.509
17	04/Junio	0.181	0.182	0.482	0.484	0.990	0.989	1.492	1.498
18	07/Junio	0.186	0.187	0.495	0.495	0.998	0.997	1.497	1.507
18	10/Junio	0.180	0.181	0.495	0.495	0.998	0.997	1.497	1.507
20	14/Junio	0.185	0.188	0.496	0.495	0.999	0.995	1.495	1.508
21	17/Junio	0.199	0.205	0.508	0.513	1.013	1.020	1.510	1.518
22	21/Junio	0.200	0.203	0.512	0.514	1.014	1.011	1.513	1.522
23	24/Junio	0.200	0.204	0.513	0.512	1.013	1.013	1.516	1.521
24	25/Junio	0.204	0.208	0.515	0.516	1.020	1.016	1.518	1.527
Significado		T# = Número de tubo				D# = Duplicado del Tubo			

Tabla N° 8: Resultados de lecturas de absorbancia a 525 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.

Valor esperado		0.200		0.495		0.998		1.490	
N°	Fecha	T1	D1	T2	D2	T3	D3	T4	D4
1	25/Marzo	0.194	0.192	0.490	0.493	0.991	0.989	1.485	1.483
2	29/Marzo	0.194	0.192	0.490	0.490	0.990	0.991	1.481	1.483
3	08/Abril	0.192	0.191	0.486	0.487	0.986	0.987	1.475	1.477
4	12/Abril	0.192	0.191	0.485	0.485	0.984	0.984	1.471	1.475
5	23/Abril	0.195	0.192	0.487	0.487	0.986	0.986	1.473	1.477
6	26/Abril	0.194	0.191	0.489	0.488	0.987	0.985	1.474	1.476
7	29/Abril	0.194	0.192	0.487	0.487	0.986	0.986	1.476	1.476
8	03/Mayo	0.193	0.193	0.486	0.486	0.986	0.986	1.474	1.476
9	06/Mayo	0.191	0.191	0.485	0.485	0.986	0.984	1.471	1.474
10	08/Mayo	0.192	0.192	0.486	0.486	0.985	0.987	1.473	1.477
11	15/Mayo	0.195	0.191	0.489	0.483	0.987	0.988	1.476	1.490
12	17/Mayo	0.193	0.194	0.487	0.480	0.988	0.991	1.476	1.480
13	20/Mayo	0.192	0.191	0.485	0.486	0.986	0.988	1.475	1.477
14	22/Mayo	0.195	0.194	0.488	0.489	0.990	0.992	1.478	1.482
15	28/Mayo	0.196	0.199	0.491	0.491	0.991	0.996	1.482	1.485
16	31/Mayo	0.196	0.199	0.492	0.497	0.996	0.990	1.484	1.489
17	04/Junio	0.193	0.198	0.491	0.492	0.989	0.994	1.482	1.486
18	07/Junio	0.195	0.194	0.488	0.489	0.990	0.992	1.478	1.482
18	10/Junio	0.195	0.194	0.488	0.489	0.990	0.992	1.478	1.482
20	14/Junio	0.194	0.192	0.490	0.490	0.990	0.991	1.481	1.483
21	17/Junio	0.201	0.200	0.498	0.495	0.998	1.003	1.488	1.497
22	21/Junio	0.202	0.201	0.498	0.496	0.998	0.998	1.488	1.488
23	24/Junio	0.203	0.201	0.501	0.497	0.999	1.000	1.492	1.490
24	25/Junio	0.200	0.200	0.499	0.495	0.997	0.997	1.487	1.488
Significado		T# = Número de tubo				D# = Duplicado del Tubo			

Con la ayuda de soluciones de control como materiales de referencia certificado, se comprueba la exactitud fotométrica, así como la linealidad fotométrica de los equipos de medición.

A partir del certificado del lote se toman los valores nominales de la absorbancia y los fotómetros de la serie NOVA, al introducir los valores nominales en el fotómetro y luego compararlos con los valores memorizados se pueden sobre escribir, de ser necesario (el método está pre programado en el modo ACA1 del fotómetro). Los valores de medición son memorizados e interpretados automáticamente en el dispositivo. <sup>(10, 11)</sup>

Tabla N° 9: Resultados de lecturas de absorbancia a 690 nm obtenidas con el set Spectroquant PhotoCheck.

Valor esperado		0.197		0.498		0.986		1.493	
N°	Fecha	T1	D1	T2	D2	T3	D3	T4	D4
1	25/Marzo	0.197	0.196	0.500	0.495	0.986	0.992	1.498	1.502
2	29/Marzo	0.192	0.191	0.497	0.491	0.984	0.987	1.495	1.499
3	08/Abril	0.197	0.197	0.501	0.497	0.989	0.995	1.503	1.504
4	12/Abril	0.196	0.196	0.502	0.497	0.991	0.994	1.504	1.506
5	23/Abril	0.197	0.198	0.503	0.499	0.991	0.996	1.505	1.507
6	26/Abril	0.194	0.195	0.500	0.498	0.990	0.992	1.504	1.498
7	29/Abril	0.195	0.196	0.502	0.497	0.990	0.994	1.503	1.506
8	03/Mayo	0.200	0.198	0.503	0.500	0.991	0.996	1.503	1.507
9	06/Mayo	0.197	0.198	0.503	0.499	0.991	0.997	1.504	1.509
10	08/Mayo	0.197	0.198	0.503	0.499	0.992	0.995	1.505	1.507
11	15/Mayo	0.193	0.192	0.499	0.494	0.987	0.988	1.500	1.499
12	17/Mayo	0.192	0.193	0.497	0.494	0.985	0.991	1.498	1.500
13	20/Mayo	0.189	0.192	0.495	0.490	0.983	0.987	1.496	1.497
14	22/Mayo	0.190	0.192	0.495	0.492	0.985	0.987	1.496	1.498
15	28/Mayo	0.196	0.196	0.499	0.498	0.988	0.992	1.499	1.502
16	31/Mayo	0.199	0.200	0.501	0.499	0.989	0.998	1.497	1.506
17	04/Junio	0.181	0.180	0.483	0.484	0.975	0.976	1.483	1.486
18	07/Junio	0.190	0.192	0.495	0.492	0.985	0.987	1.496	1.498
18	10/Junio	0.190	0.192	0.495	0.492	0.985	0.987	1.496	1.498
20	14/Junio	0.192	0.191	0.497	0.491	0.984	0.987	1.495	1.499
21	17/Junio	0.197	0.199	0.502	0.510	0.990	0.996	1.503	1.511
22	21/Junio	0.200	0.201	0.495	0.501	0.995	1.000	1.506	1.509
23	24/Junio	0.201	0.201	0.507	0.503	0.994	0.999	1.505	1.509
24	25/Junio	0.207	0.205	0.511	0.506	0.998	1.002	1.511	1.513
Significado		T# = Número de tubo				D# = Duplicado del Tubo			



Figura N° 9: Set 1.14693.0001 Spectroquant® PhotoCheck

Si el valor de medición se encuentra dentro del intervalo de tolerancia de los valores de absorbancia, del filtro respectivo, el ajuste de la longitud de onda es correcto. En sí mismo, el equipo no da paso a la memoria de un dato fuera de tolerancia.

En ese sentido existe un error sistemático si el valor de medición se encuentra fuera del intervalo de tolerancia en los valores de absorbancia, y el equipo no adquiere esa información.

Al realizar el análisis de regresión lineal a los valores obtenidos de cada evaluación realizada, el desempeño a cada longitud de onda se resume en la figura N° 10, los resultados del análisis de regresión completo se pueden observar en el anexo N° 8.

La respuesta lineal se evidencia en la representación gráfica de los puntos de calibración (absorbancia experimental vrs. absorbancia esperada) es una opción rápida para observar el comportamiento de los datos en cuanto a linealidad y constituye una forma cualitativa de evaluarla. También se observa el efecto de la combinación de resultados esperados y experimentales en las diferentes pendientes (m) de cada longitud de onda.

Las absorbancias de los valores experimentales, fueron estadísticamente similares a las absorbancias esperadas. Además, las pendientes (m) de los modelos a cada longitud de onda resultaron cercanas a la unidad, el Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) del modelo de regresión lineal en los tres modelos fue del 100%, esto significa que los modelos explican toda la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su promedio (Ver figura N° 11).

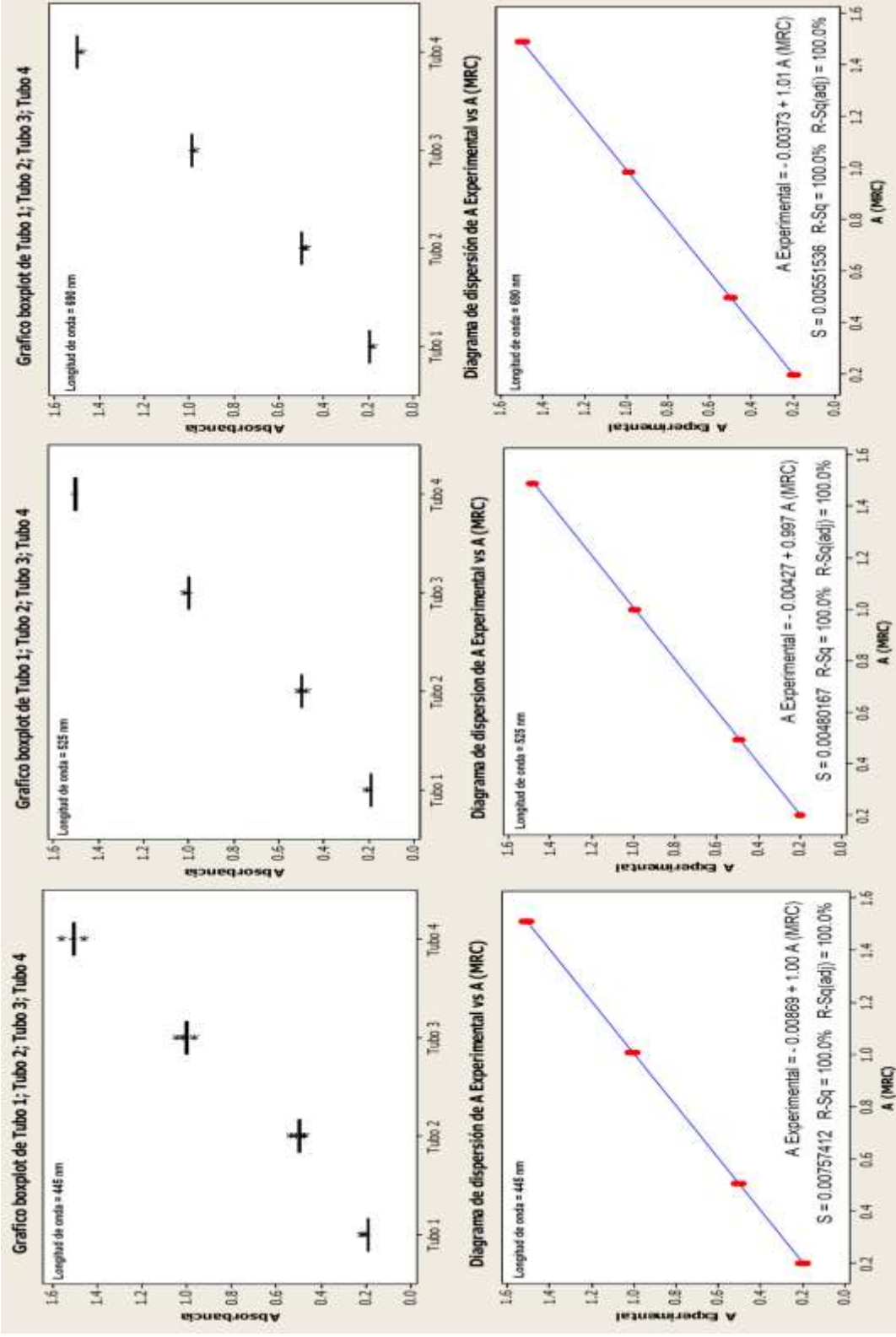


Figura N° 10: Resumen del estudio de regresión lineal de los resultados del set de verificación

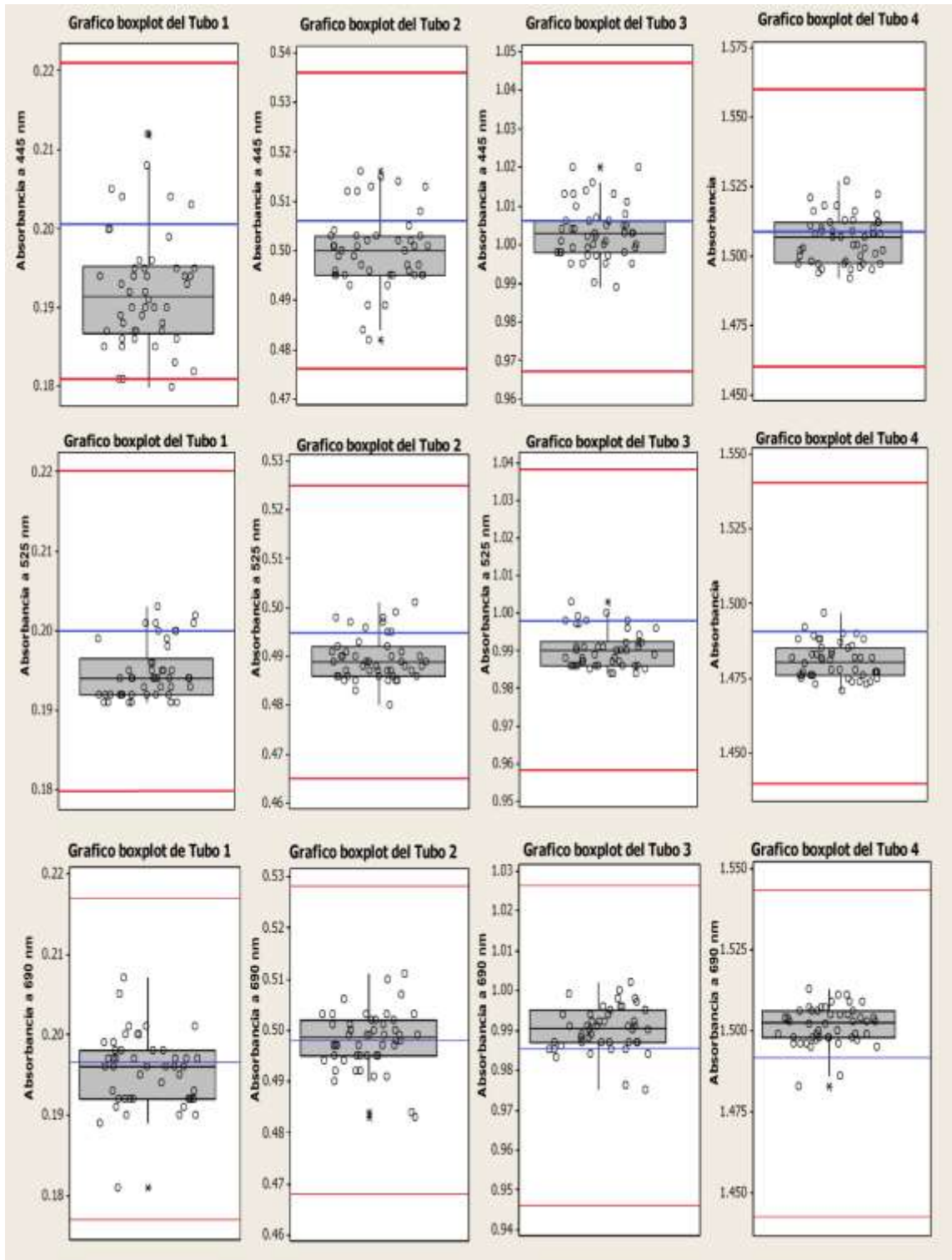


Figura N° 11: Gráficos de cajas y bigotes de los resultados obtenidos limitados por la tolerancia del material de referencia.

En otro sentido los gráficos de cajas muestran la información siguiente: rango de caja, intercuartiles, outliers (valores atípicos) y valor medio de los valores obtenidos en todas las verificaciones realizadas por longitud de onda y en cada tubo medido.

En la figura N° 12 se muestra cómo puede comprenderse cada grafico de caja y bigote y la tendencia del aumento de la tolerancia en cada punto de cada longitud de onda evaluada con el set de verificación.

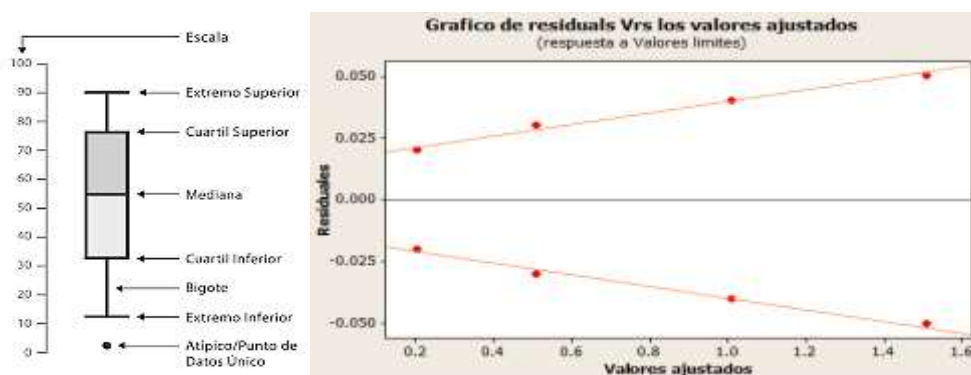


Figura N° 12: Características del grafico de cajas y la tendencia de la tolerancia en las soluciones del set de verificación.

Cada grafico de caja se explica de la siguiente forma: primero se evalúan las características clave, se examina el centro y la dispersión de la distribución, evaluando cómo el tamaño de la muestra puede afectar la apariencia de la gráfica de caja. En segundo lugar, se buscan indicadores de datos inusuales o no normales y por último se evalúan y comparan los grupos.

En ese sentido se observa que más de un 75% de los datos se han distribuido abajo del valor esperado en todos los tubos del set a 445 y 525 nm, mientras que a 690 nm más del promedio se ha distribuido arriba del valor esperado según el certificado de análisis del set Spectroquant PhotoCheck utilizado en las verificaciones realizadas en la programación establecida.



### 5.3 Elaboración de cartas control de los datos resultantes de cada medición por cada longitud de onda

Se utilizan las cartas control, el cual es un método gráfico para visualizar reglas de control y evaluar si un procedimiento de medición está en control o fuera de este. Los resultados de los controles se grafican en función del tiempo o número de corridas consecutivas y generalmente se dibujan líneas que van de punto a punto para observar tendencias, desplazamientos sistemáticos, y errores aleatorios (ver figura N° 13).

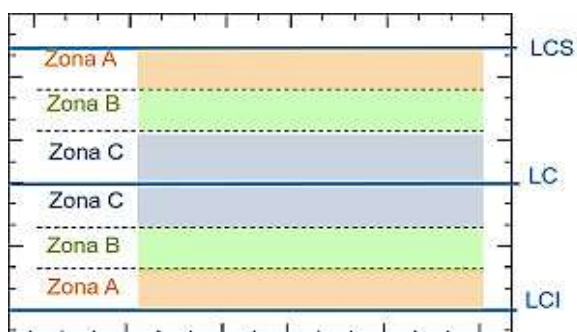


Figura N° 13: Carta control

Se determina la distribución esperada para los valores de control, asumiendo una distribución Gaussiana o normal, que con la ayuda de información como el promedio y la desviación estándar de los datos recolectados en las verificaciones, permite determinar el porcentaje de valores de control que se espera que caigan dentro de los límites: de esta manera alrededor del 68% de los datos rodean el valor esperado por el promedio sumándole y restándole la desviación estándar ( $\pm 1$  SD o termino A), un 95% en el rango de dos veces la desviación estándar ( $\pm 2$  SD o termino B) y un 99.7% en el rango de tres veces la desviación estándar ( $\pm 3$  SD o termino C) en la figura N° 13 se proporciona un ejemplo de esta perspectiva.

Así se grafican los valores de los controles en función del tiempo, identificando valores imprevistos. Por consiguiente, sería muy poco probable (un 0.3% de

probabilidad) observar un valor de control más grande que  $\pm 3SD$  desde la media; esta observación usualmente indicaría que existe un problema con el procedimiento de medida. Sin embargo, las tolerancias de los tubos del set Spectroquant PhotoCheck sobrepasan este presupuesto en la mayoría de las soluciones de verificación (ver tabla N° 10).

Tabla N° 10: Resultados del cálculo de desviación estándar DS, para cada tubo a cada longitud de onda.

Para 445 nm	Tubo1	Tubo2	Tubo3	Tubo4	Para 525 nm	Tubo1	Tubo2	Tubo3	Tubo4
DS= <b>A</b>	0.007	0.008	0.007	0.008	DS= <b>A</b>	0.003	0.005	0.005	0.006
<b>B</b>	0.015	0.015	0.014	0.017	<b>B</b>	0.007	0.009	0.010	0.012
<b>C</b>	0.022	0.023	0.021	0.025	<b>C</b>	0.010	0.014	0.014	0.018
<b>Tolerancia</b>	<b>3XSD</b>	<b>4XSD</b>	<b>7XSD</b>	<b>7XSD</b>	<b>Tolerancia</b>	<b>7XSD</b>	<b>6XSD</b>	<b>8XSD</b>	<b>9XSD</b>
Límite mínimo	0.194	0.498	1.000	1.502	Límite mínimo	0.197	0.490	0.993	1.484
Límite máximo	0.208	0.514	1.014	1.518	Límite máximo	0.203	0.500	1.003	1.496
Límite mínimo	0.186	0.491	0.993	1.493	Límite mínimo	0.193	0.486	0.988	1.478
Límite máximo	0.216	0.521	1.021	1.527	Límite máximo	0.207	0.504	1.008	1.502
Límite mínimo	0.179	0.483	0.986	1.485	Límite mínimo	0.190	0.481	0.984	1.472
Límite máximo	0.223	0.529	1.028	1.535	Límite máximo	0.210	0.509	1.012	1.508
Para 690 nm	Tubo1	Tubo2	Tubo3	Tubo4					
DS= <b>A</b>	0.005	0.006	0.006	0.006					
<b>B</b>	0.010	0.011	0.011	0.012					
<b>C</b>	0.015	0.017	0.017	0.018					
<b>Tolerancia</b>	<b>4XSD</b>	<b>4XSD</b>	<b>7XSD</b>	<b>9XSD</b>					
Límite mínimo	0.192	0.492	0.98	1.487					
Límite máximo	0.202	0.504	0.992	1.499					
Límite mínimo	0.187	0.487	0.975	1.481					
Límite máximo	0.207	0.509	0.997	1.505					
Límite mínimo	0.182	0.481	0.969	1.475					
Límite máximo	0.212	0.515	1.003	1.511					

En las figuras N° 14, 15 y 16 se registran las cartas control de los resultados obtenidos por la distribución de los datos en el tiempo, en las verificaciones para

cada longitud de onda y cada tubo del set, señalando los límites establecidos por la tolerancia del material de referencia y el valor esperado en cada solución de control.

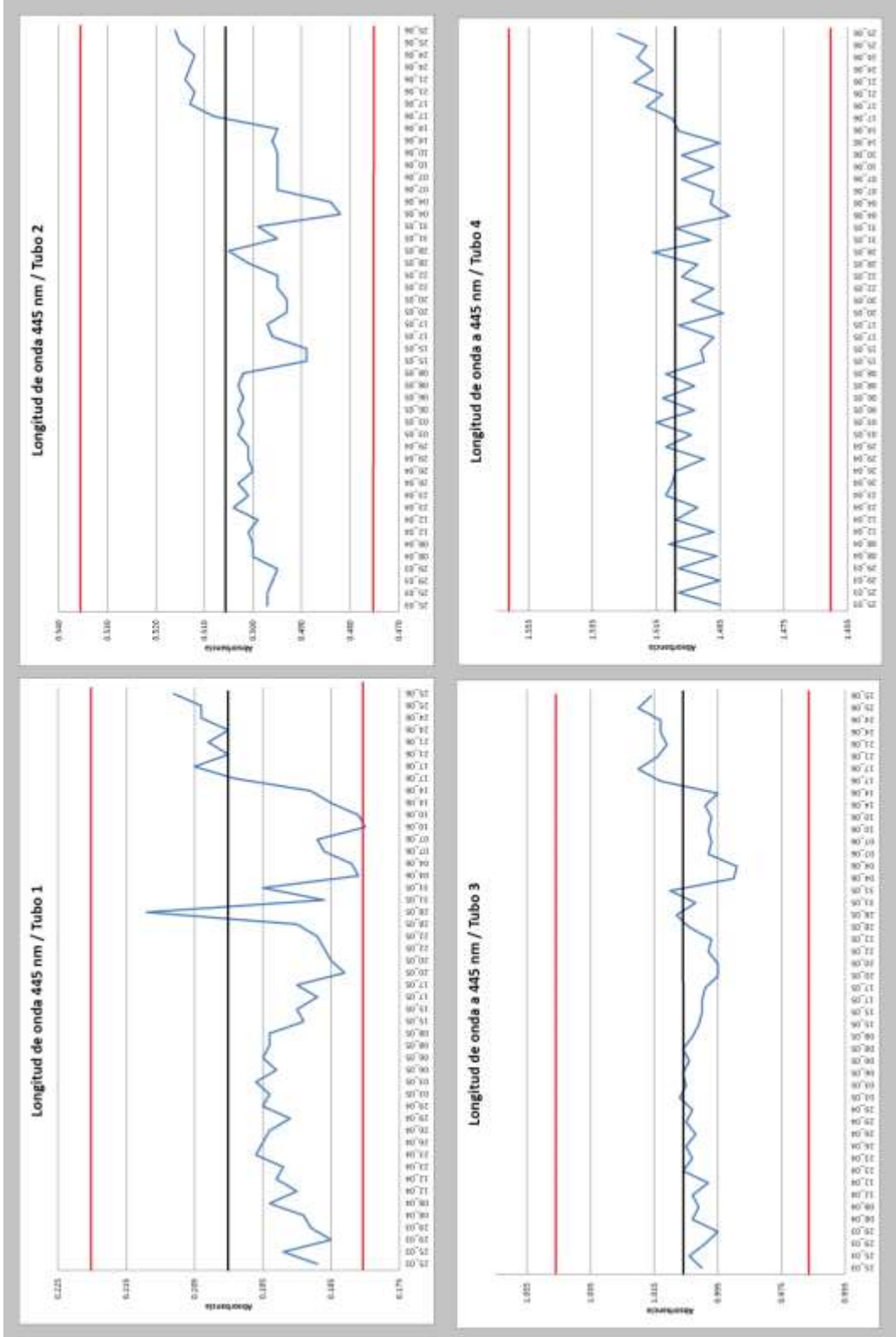


Figura N° 14: Cartas control de los resultados del set a 445 nm

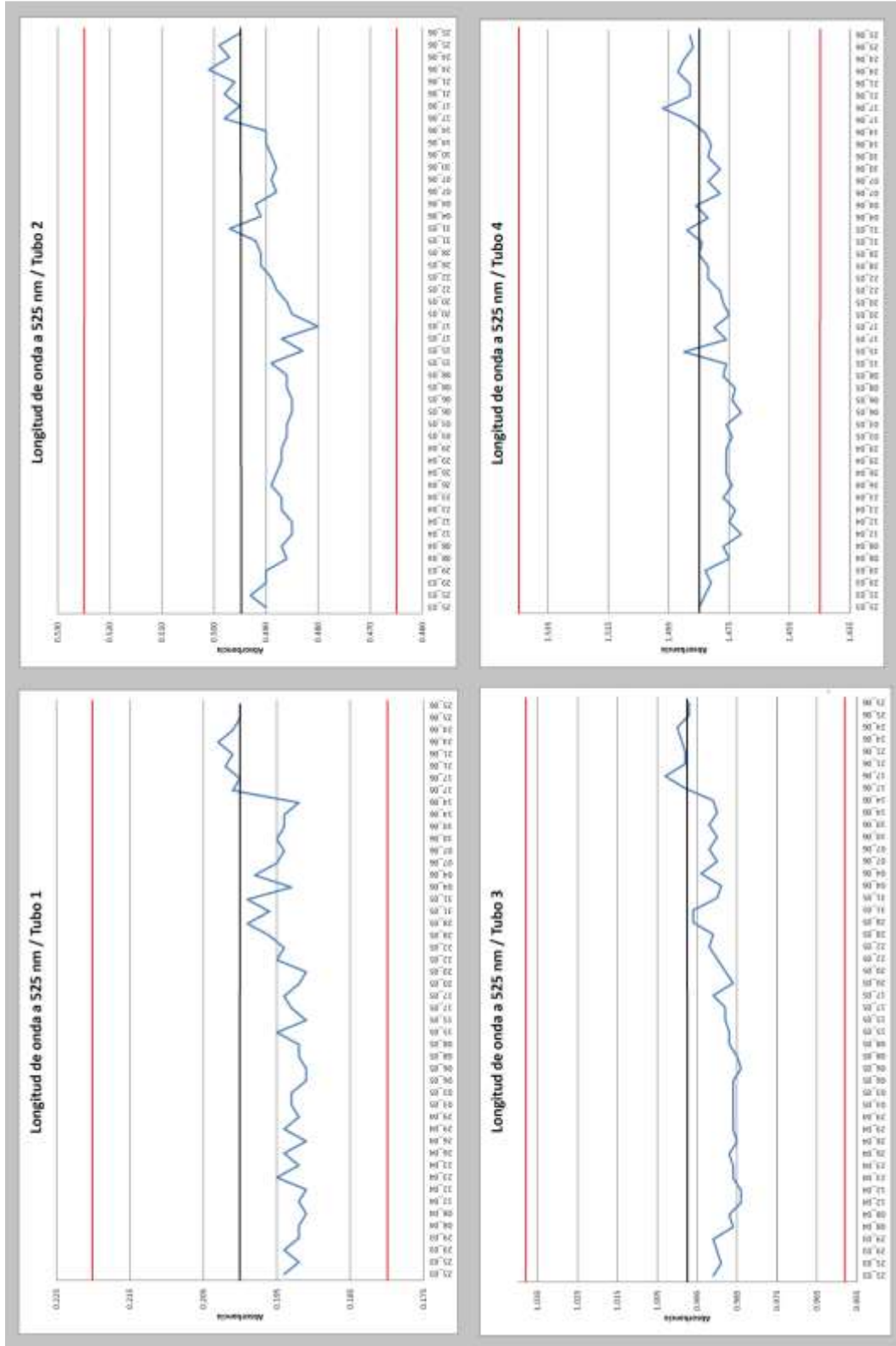


Figura N° 15: Cartas control de los resultados del set a 525 nm

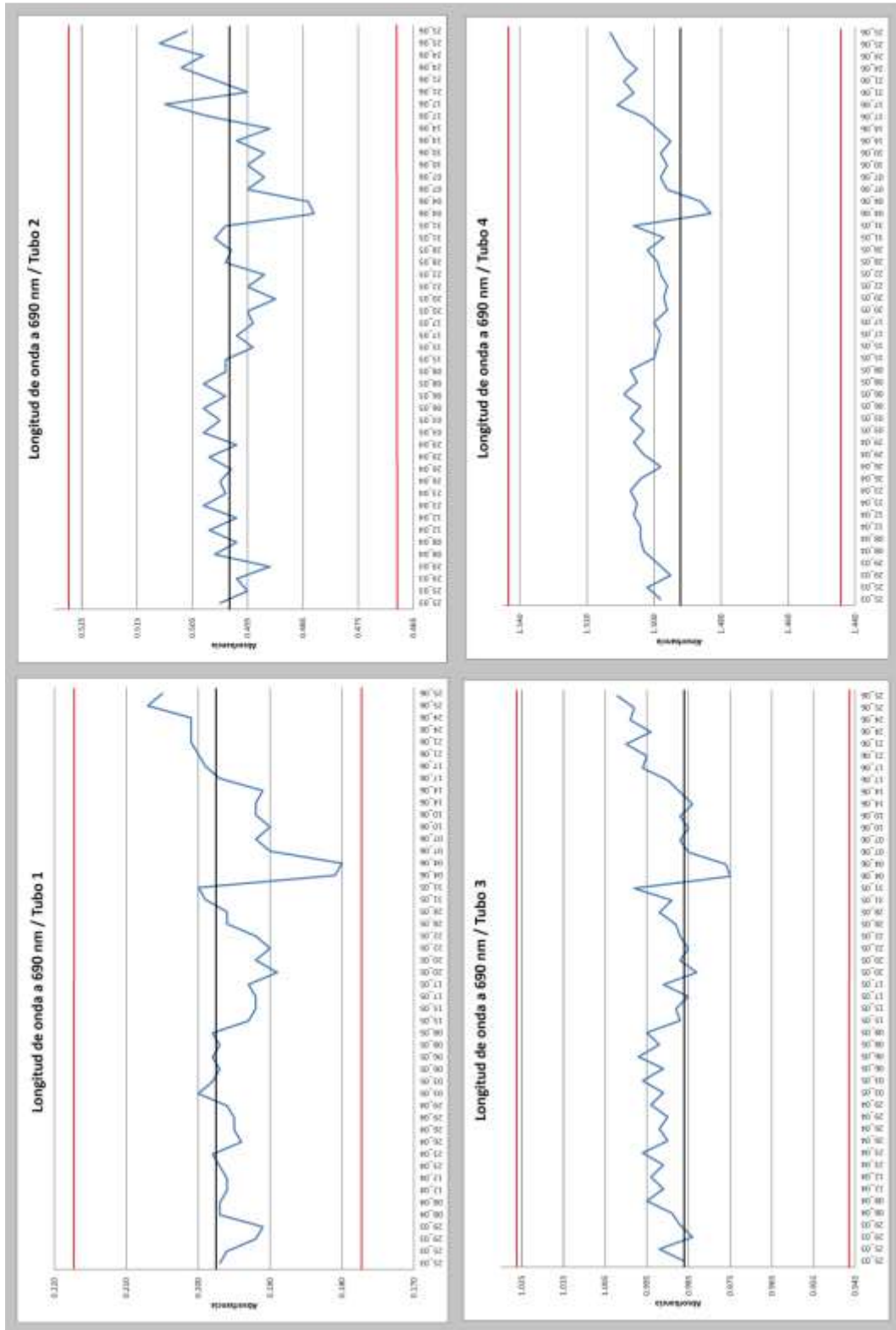


Figura N° 16: Cartas control de los resultados del set a 690 nm

El objeto de analizar una gráfica de control es identificar cuál es la variación del proceso, las causas comunes y causas especiales de dicha variación y en función de esto tomar alguna acción apropiada cuando se requiera.

Se sugiere un conjunto de reglas de decisión para detectar patrones no aleatorios en las cartas de control.

Al detectar alguno de los patrones mostrados en la figura N° 17, se puede decidir sobre alguna acción a tomar para corregir el problema, si el proceso puede estar fuera de control su análisis viene dado por una regla de control.

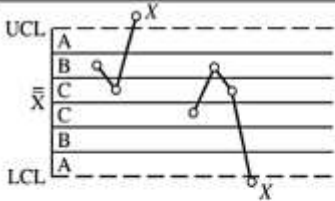
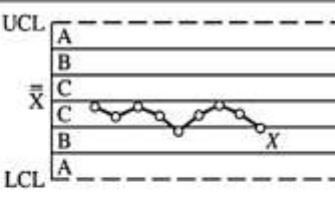
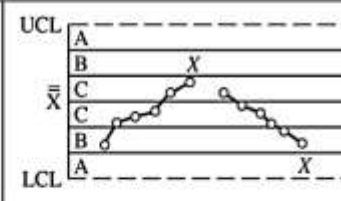
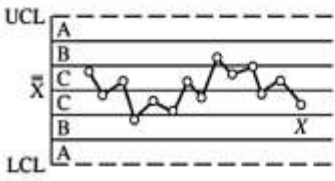
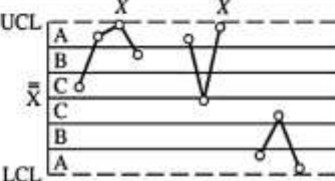
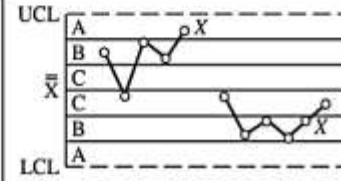
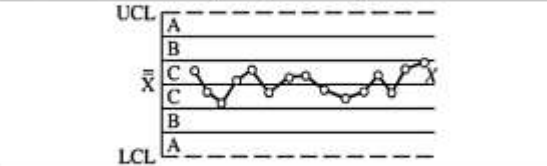
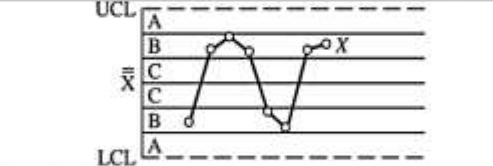




		
<p>Prueba 1: Un punto fuera de la zona A</p>	<p>Prueba 2: Nueve puntos seguidos en la zona C o más allá</p>	<p>Prueba 3: Seis puntos seguidos con aumento o disminución estables</p>
		
<p>Prueba 4: Catorce puntos seguidos con alternación - arriba y abajo</p>	<p>Prueba 5: Dos de cada tres puntos seguidos en la zona A o más allá</p>	<p>Prueba 6: Cuatro de cada cinco puntos seguidos en la zona B o más allá</p>
		
<p>Prueba 7: Quince puntos seguidos en la zona C (arriba y debajo de la recta central)</p>	<p>Prueba 8: Ocho puntos seguidos en ambos lados de la recta central</p>	

Figura N° 17: Reglas de decisión para la detección de patrones no aleatorios en las cartas de control. (16)

Una Regla de control implica un criterio de decisión para juzgar si una corrida analítica se encuentra o no bajo control. Se define comúnmente por un símbolo en la forma de AL, donde A es la abreviación para una estadística o representa el número de medidas del control, y L identifica los límites del control, usualmente especificados por un múltiplo del desvío estándar. En la tabla N° 11 se establecen los valores límite si se siguieran las reglas establecidas con anterioridad. <sup>(16)</sup>

Tabla N° 11: Ejemplo de interpretación de los resultados del control carta de control.

Interpretación de la Regla	Grafico
<p><b>La Regla 1<sub>3s</sub></b>: se refiere a una regla de control que se utiliza en el gráfico cuando los límites del control se establecen como el promedio <math>+3s</math> y <math>-3s</math>. La corrida es rechazada cuando un único valor excede el límite.</p>	
<p><b>La Regla 1<sub>2s</sub></b>: se refiere a una regla de control que se utiliza en el gráfico cuando los límites del control se establecen como el promedio <math>\pm 2s</math>. Esta regla se utiliza como una regla de alerta para realizar una inspección cuidadosa de los datos del control mediante otras reglas de rechazo.</p>	
<p><b>La Regla 2<sub>2s</sub></b>: se refiere a la regla de control que se utiliza en el gráfico cuando los límites del control se establecen como el promedio <math>\pm 2s</math>. En este caso, la corrida se rechaza cuando dos medidas consecutivas del control exceden un promedio <math>+2s</math> o el mismo promedio <math>-2s</math>.</p>	
<p><b>La regla R<sub>4s</sub></b>: se refiere a una regla de control donde un rechazo ocurre cuando el valor de un control en un nivel excede el promedio <math>+2s</math> y otro excede al promedio <math>-2s</math>.</p>	

Debido a que desde un principio el certificado de calidad del material de referencia establece una tolerancia de  $\pm 0.020$ ,  $\pm 0.030$ ,  $\pm 0.040$  y  $\pm 0.050$  en la absorbancia esperada de cada tubo a cada longitud de onda, las cartas control están elaboradas bajo ese requisito.



Sin embargo, al realizar un análisis de los valores obtenidos en cada solución analizada con las reglas establecidas se puede concluir que a 445 nm:

En el tubo 1 ninguno de los resultados excede el límite de promedio  $\pm 3SD$  cumple la regla 1<sub>3s</sub>, pero 8 de los resultados exceden el límite de promedio  $\pm 2SD$ , es decir incumple la **regla 2<sub>2s</sub>** por lo que las corridas de esos análisis estarían rechazadas, dos de estos sucedió el 4 de junio.

En el tubo 2 uno de los datos incumple la **regla 1<sub>3s</sub>** es decir excede el límite de promedio  $\pm 3SD$ , por lo que toda la corrida del 4 de junio sería rechazada.

En el tubo 3, se encontró que 2 datos consecutivos incumplen la **regla 2<sub>2s</sub>**, exceden el límite de promedio  $\pm 2SD$  también el 4 de junio.

En el tubo 4 solo uno de los resultados incumplió la **regla 2<sub>2s</sub>**, en la misma fecha señalada, esto confirma que algo no estaba funcionando bien en el equipo ese día.

Aunque todos los valores estaban dentro de los límites establecidos por la tolerancia (ver tabla N° 11), se observó a 525 nm que existen valores de absorbancia que si no estuviesen cubiertos por una mayor tolerancia se hubiesen rechazado en una carta control con los límites descritos en la tabla referida y de igual manera a 690 nm.

Al evaluar los resultados utilizando los límites establecidos por la tolerancia del certificado de calidad del set, solo uno de los datos salió del límite inferior de tolerancia en el tubo 1 a 445 nm (marcado con X en la figura N° 18) suceso con fecha 10 de junio, por lo cual todos los trabajos en el equipo para esa fecha fueron detenidos,

El proveedor fue contactado y se ordenó el cambio de lámpara, con lo cual se realizó de nuevo la verificación obteniendo resultados adecuados y reanudando los trabajos de análisis con el equipo.



Figura N° 18: Carta control del tubo 1 a 445 nm

#### 5.4 Análisis de los datos obtenidos aplicando técnicas estadísticas para evaluar el desempeño de la calibración lineal.

Es normal que dentro del programa de aseguramiento de la validez de los resultados del laboratorio se realicen varias actividades, por ejemplo:

- El uso de materiales de referencia.
- La calibración de equipos.
- Los ensayos de aptitud.
- Los duplicados, etc. además de
- las verificaciones intermedias, o comprobaciones intermedias, chequeos intermedios o comprobaciones funcionales, según los requisitos 6.4.2 y 6.4.10.

El requisito 7.7.1 de la norma ISO/IEC 17025:2017 establece que “El laboratorio debe contar con un procedimiento para hacer el seguimiento de la validez de los resultados. Los datos resultantes se deben registrar de manera que las tendencias sean detectables y cuando sea posible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados”.<sup>(18)</sup>

En este procedimiento se debe incluir todo lo referente al control de la exactitud, la precisión, las verificaciones de las curvas de calibración, los blancos, los duplicados, las muestras fortificadas, etc. Y también se puede incluir la manera de realizar el seguimiento de los datos, por ejemplo, con las cartas de control.

Se debe tener presente que cada método de ensayo o de calibración tiene sus particularidades en cuanto al aseguramiento de la validez del resultado, en estos casos se deben especificar muy bien dicho aseguramiento en cada POS (Procedimiento Estándar de Operación), o en su documento equivalente.

Para esto se realizó una **Prueba de normalidad**, en esta los residuos, es decir, la diferencia entre el valor observado de la variable dependiente (la absorbancia experimental) y el valor proyectado por la ecuación de regresión analizado, se asumió la hipótesis ( $H_0$ ) que los valores siguen una distribución normal, los resultados se registran en la tabla N° 12.

Para determinar si los datos siguen la distribución normal, se compara el valor p con el nivel de significancia. Por lo general, un nivel de significancia ( $\alpha$  o alfa) de 0.05 funciona adecuadamente.

Un nivel de 0.05 indica que el riesgo de concluir que los datos no siguen la distribución, cuando en realidad sí lo hacen, es de 5 %. Si el valor p es menor que o igual al nivel de significancia, la decisión es rechazar la hipótesis nula y concluir que sus datos no siguen la distribución. Si el valor p es mayor que el nivel de significancia, la decisión es que no se puede rechazar la hipótesis nula porque

no se tiene suficiente evidencia para concluir que los datos no siguen la distribución normal.

En este caso, no hay evidencia para rechazar que los valores obtenidos siguen una distribución normal, lo cual se evidencia en la figura N° 19.

Tabla N° 12: Resultados de las pruebas estadísticas realizadas a los valores de absorbancia obtenidos a 445, 525 y 690 nm.

<b>En el set de tubos evaluando la longitud de onda de 445 nm.</b>					
La ecuación de regresión es $A \text{ Exp.} = - 0.008687 + 1.004 A \text{ (MRC)}$					
<b>Resumen del modelo</b>					
<b>S</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> (ajustado)</b>			
0.0075741	99.98%	99.98%			
<b>Análisis de Varianza</b>					
<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC</b>	<b>MC</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regresión	1	47.9731	47.9731	836243.90	0.000
Error	190	0.0109	0.0001		
Total	191	47.9840			
<b>En el set de tubos evaluando la longitud de onda de 525 nm.</b>					
Ecuación de regresión $A \text{ Exp.} = -0.004266 + 0.996623 A \text{ (MRC)}$					
<b>Resumen del modelo</b>					
<b>S</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup>(ajustado)</b>			
0.0048017	99.99%	99.99%			
<b>Análisis de Varianza</b>					
<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC</b>	<b>MC</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regresión	1	46.1630	46.1630	2002206.90	0.000
Error	190	0.0044	0.0000		
Total	191	46.1674			
<b>En el set de tubos evaluando la longitud de onda de 690 nm.</b>					
La ecuación de regresión es $A \text{ Exp.} = - 0.003730 + 1.008 A \text{ (MRC)}$					
<b>Resumen del modelo</b>					
<b>S</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> (ajustado)</b>			
0.0055154	99.99%	99.99%			
<b>Análisis de Varianza</b>					
<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC</b>	<b>MC</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regresión	1	47.2981	47.2981	1554872.82	0.000
Error	190	0.0058	0.0000		
Total	191	47.3038			

Una revisión del análisis estadístico y la comprobación en las gráficas de la figura N° 20, 22 y 24, en las cuales, los puntos de los residuos de valores de

absorbancia a cada longitud de onda, están cercanos a la línea de distribución normal ajustada.

El valor p en cada modelo es mayor que el nivel de significancia de 0.05. Por lo tanto, no se puede rechazar la hipótesis nula de que los datos siguen una distribución normal.

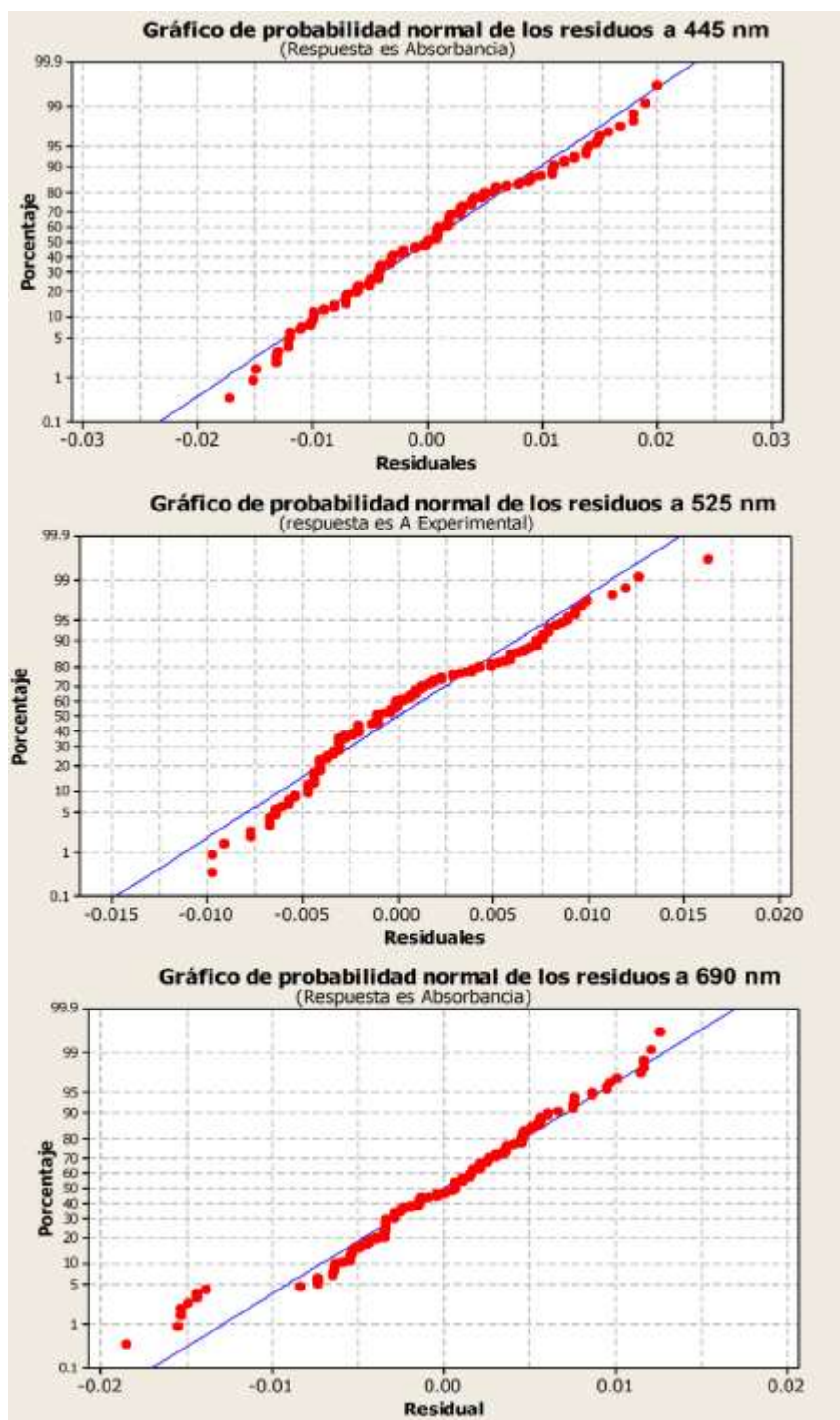


Figura N° 19: Gráficos de probabilidad normal de los valores de absorbancia obtenidos a 445, 525 y 690 nm.

Es de hacer notar que a 525 y 690 nm se pueden advertir algunos puntos alejados de la línea, lo que implica una distribución con valores atípicos. Esto se puede advertir mejor en las distribuciones de los residuos contra los valores ajustados y en el orden de análisis realizado.

A) Para la longitud de onda de 445 nm

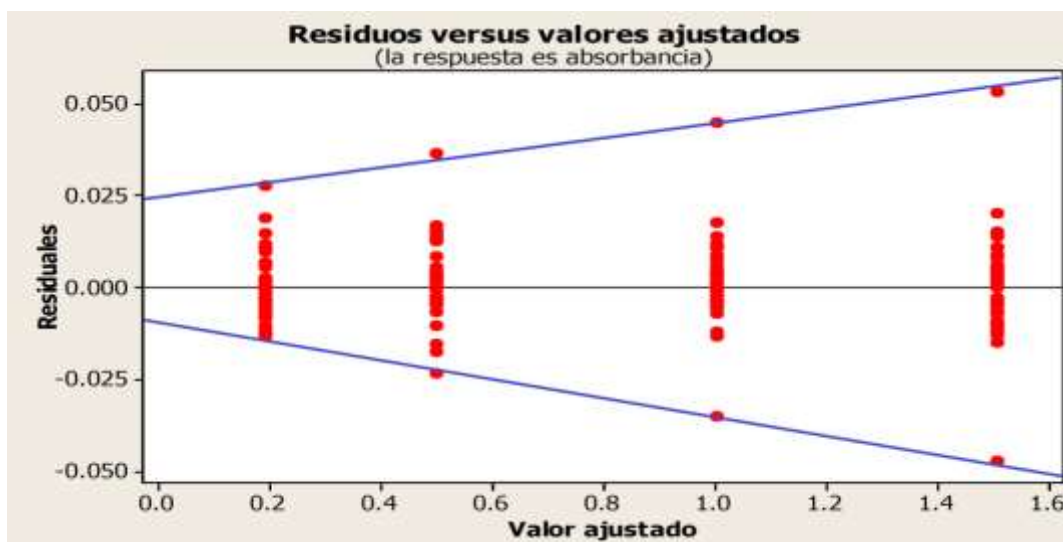


Figura N° 20: Grafico de los residuos contra los valores ajustados a 445 nm

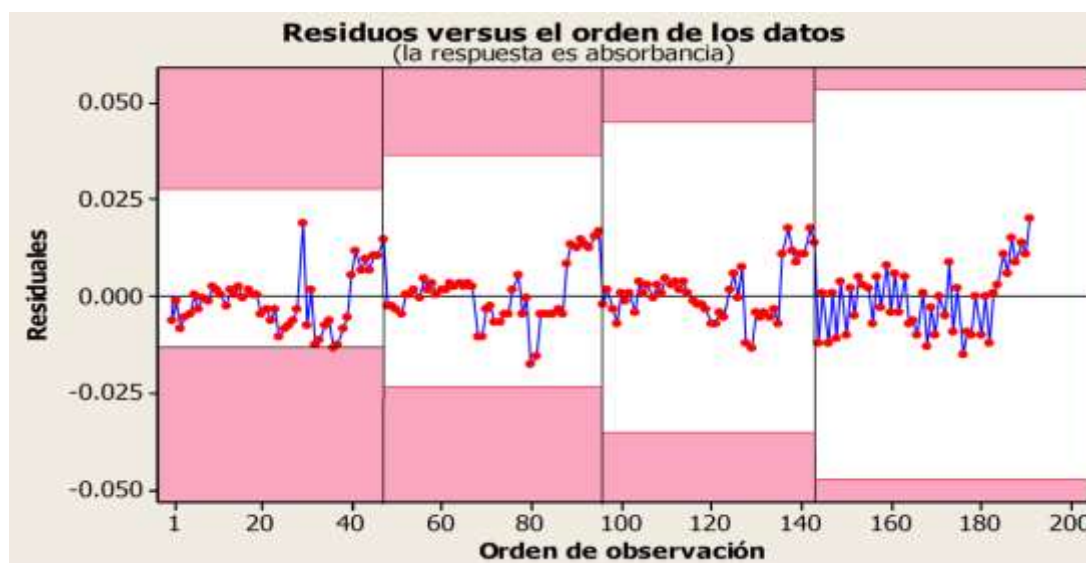


Figura N° 21: Grafico de los residuos contra el orden de los datos a 445 nm

B) Para la longitud de onda de 525 nm

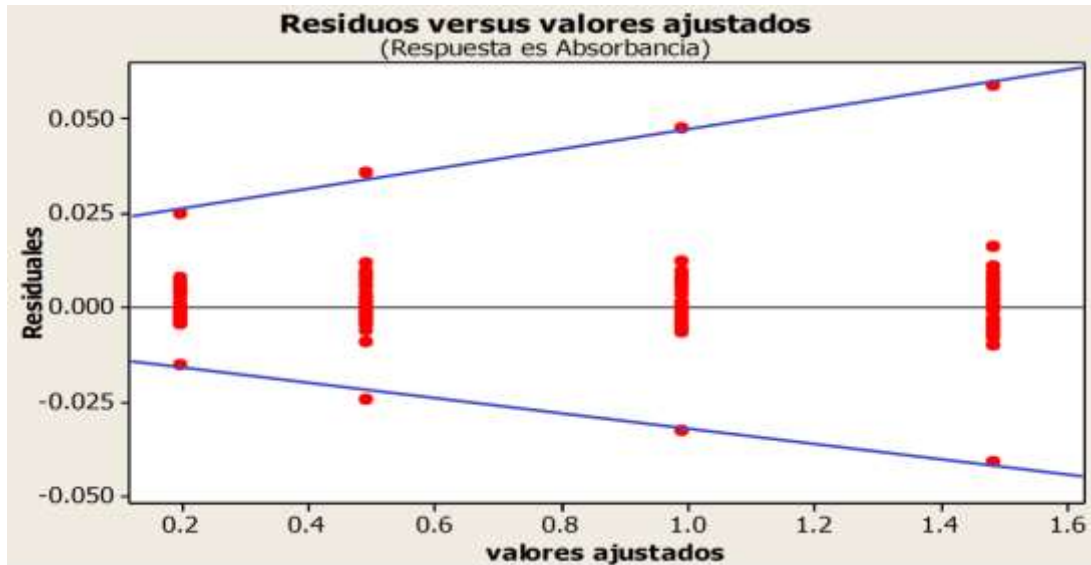


Figura N° 22: Grafico de los residuos contra los valores ajustados a 525 nm

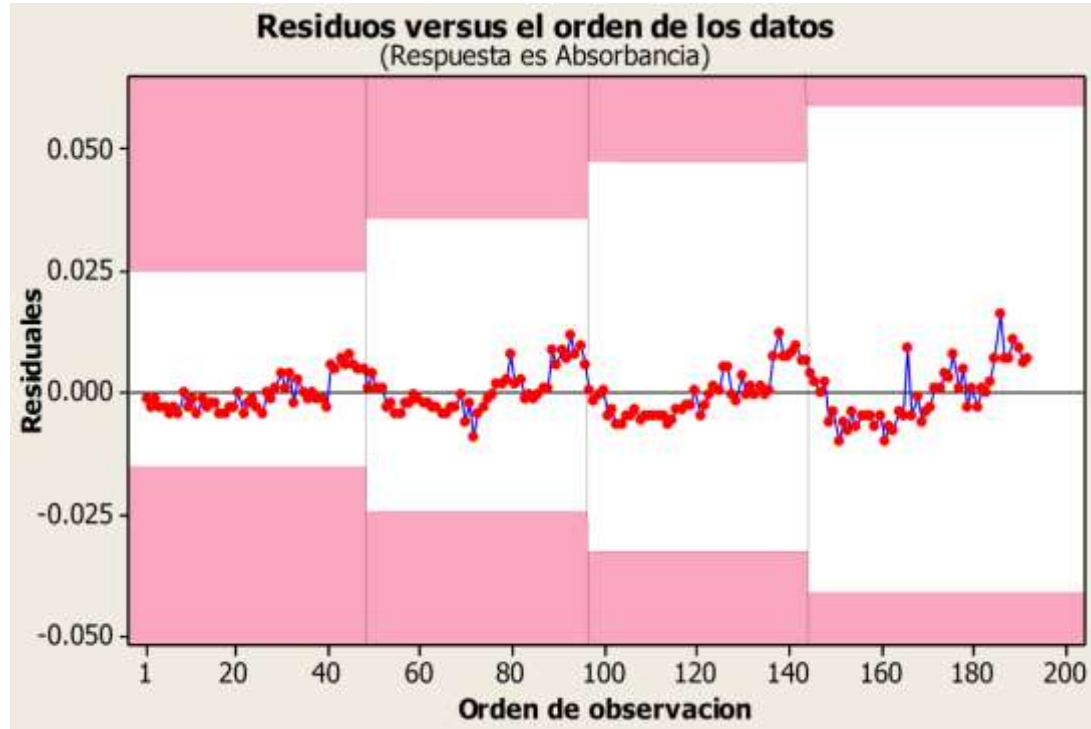


Figura N° 23: Grafico de los residuos contra el orden de los datos a 525 nm



C) Para la longitud de onda de 690 nm

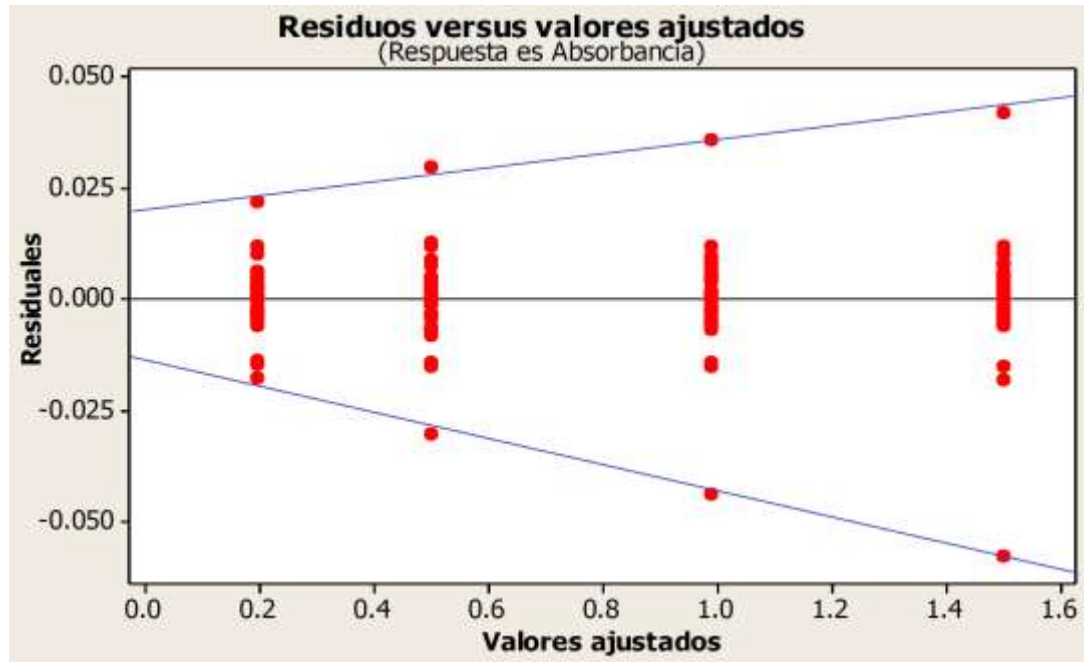


Figura N° 24: Grafico de los residuos contra los valores ajustados a 690 nm

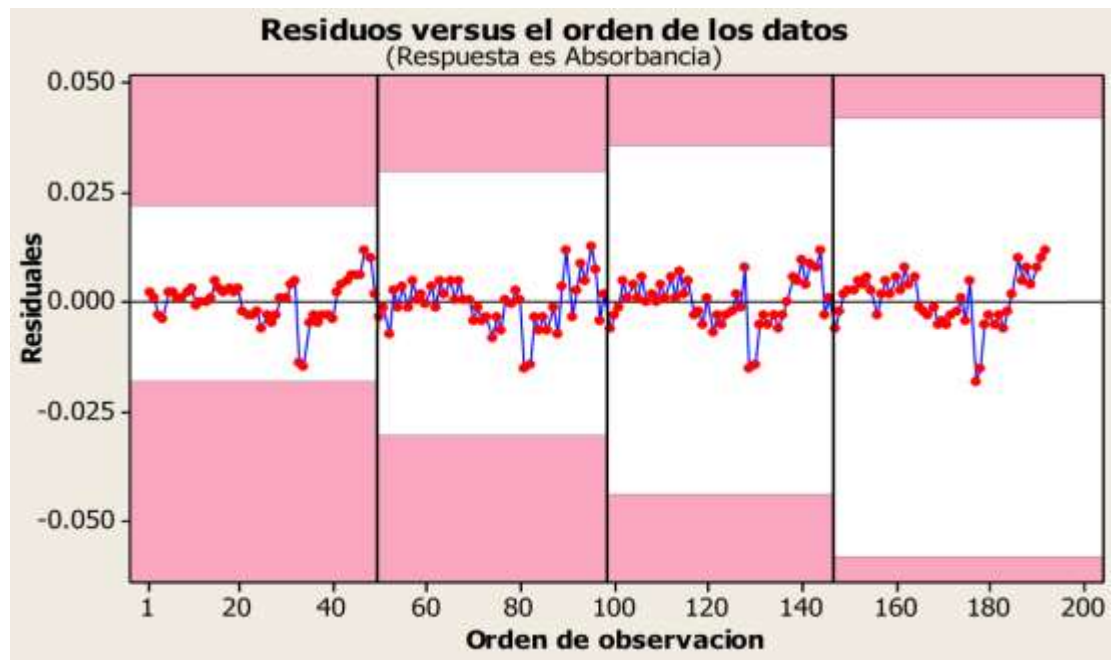


Figura N° 25: Grafico de los residuos contra el orden de los datos a 690 nm

A pesar que, al aumentar las longitudes de onda se podría esperar una dispersión en abanico o irregular de los residuos en los valores ajustados (ya que la tolerancia admitida por el certificado del material de referencia aumenta con la longitud de onda), los resultados permanecen igualmente dispersos alrededor de 0.000, esto implica una varianza constante en las mediciones de cada tubo a cada longitud de onda.

La existencia de puntos separados, podrían implicar valores atípicos o puntos influyentes, pero ninguno sobrepasa los niveles de tolerancia admitidos por el equipo, estos pudieron deberse a que la observación puntual se realizó en condiciones que implicaban un error de medición o un error de ingreso de datos (situación que fue bastante constante en varios casos y de los cuales ya fueron identificados en las cartas de control respectivas).

Aun así, no se debe considerar realizar el análisis sin estas observaciones para determinar la varianza, ya que no afectan los resultados obtenidos.

Las gráficas de residuos vrs. orden de los datos, muestran los residuos en el orden en que se recopilaban los valores de absorbancia, verificando el supuesto de que los residuos son independientes entre sí.

En las figuras N° 21, 23 y 25, los residuos independientes no muestran tendencias ni patrones en orden cronológico. Aunque los patrones en cada par de puntos podrían indicar que los residuos que están cercanos entre sí podrían estar correlacionados por la fecha de la verificación y, por lo tanto, podrían no ser independientes.

Lo ideal es que los residuos que se muestran en la gráfica se ubiquen aleatoriamente alrededor de la línea central, lo cual sucede en cada par de mediciones (Cada tubo y su réplica).

## **5.5 Frecuencia de calibración óptima del equipo de fotometría visible Nova 60.**

En este proceso el objetivo es encontrar el equilibrio entre los periodos o frecuencia a la cual se llevan a cabo las calibraciones, ya que:

- Períodos cortos de calibración implican un “menor riesgo” de que el equipo se encuentre fuera de condiciones óptimas, pero tienen “mayor costo” por ejemplo, una vez al año.
- Períodos largos de calibración “aumentan el riesgo” de que el equipo se encuentre fuera de condiciones óptimas de trabajo y eso es costoso

Los programas de calibración establecidos y mantenidos adecuadamente mejoran la rentabilidad y reducen la exposición al riesgo. <sup>(20)</sup>

La evaluación y el ajuste de los intervalos de calibración deben realizarse según las pautas de las Directrices ILAC/OIML para determinar los intervalos de calibración para instrumentos de medición, ILAC-G24 / OIML D 10.

Esta evaluación y la conclusión que respalda el ajuste del intervalo de calibración deben registrarse y debe incluir el análisis de riesgo por lo que existen factores a considerar al determinar la elección de la frecuencia óptima: <sup>(20)</sup>

- Recomendación del fabricante del instrumento
- Condiciones de uso (extensión y severidad)
- Condiciones ambientales
- La incertidumbre necesaria de la medición
- Error máximo permitido
- Ajuste o cambio en instrumentos individuales
- Influencia de la cantidad medida
- Experiencia...(documentada)

Por esto los procedimientos deben ser documentados para esta actividad, en ellos continuamente se revisan y ajustan acorde a las necesidades del proceso.

Por lo que también se debe tener en cuenta:

- Frecuencia e intensidad de uso del equipo
- Facilidad de realizar la calibración en las fechas requeridas
- Recomendaciones del fabricante para el uso del equipo
- Registros históricos de las calibraciones y verificaciones intermedias realizadas

Además, se deben mantener los gráficos de control haciendo el seguimiento histórico de todos los puntos de prueba en los instrumentos, lo que puede ser realmente complicado, entonces, es conveniente diseñar y adaptar un sistema que sea el más óptimo y adaptado a las necesidades / capacidades.

Se debe considerar que:<sup>(20)</sup>

- El cambio en los resultados de la calibración puede mostrar que pueden ser posibles intervalos de calibración más largos sin aumentar el riesgo.
- Un ajuste frecuente de los intervalos de calibración, puede aumentar carga de trabajo de calibraciones y el mantenimiento de una gran cantidad de certificados, lo cual puede ser engorroso.
- Se deben establecer puntos significativos de calibración a lo largo del tiempo.
- La deriva permite establecer un intervalo de calibración óptimo. (Procesamiento automático de datos).
- El intervalo de calibración se expresa en años, meses, semanas y se deben tener en cuenta las horas de uso del equipo.
- Un intervalo por horas de uso también es más adecuado para instrumentos complejos o consolas de prueba; instrumentos sujetos a controles frecuentes, una vez al día o más.

- Con la verificación se puede decidir si se acorta en tiempo el proceso de calibración.

Para responder la pregunta de ¿Con qué frecuencia optima se calibra el Fotómetro Nova 60?, se realiza el análisis estadístico individual del instrumento, con uno de los métodos recomendados en la guía ILAC-G24 / OIML D 10.

Es de hacer notar que “el método adecuado depende principalmente de los costos, la disponibilidad de datos y herramientas para procesar la información”.

Para calcular el intervalo de calibración bajo el método seleccionado por el laboratorio Fisicoquímico de Aguas se sigue los siguientes pasos:

- a) Recolectar los datos de los certificados de calibración de 3 años consecutivos (como mínimo), previamente revisados (ver anexo N° 9).
- b) Obtener la información de los Certificados de calibración: Valor esperado, valor obtenido después del ajuste y la tolerancia de cada solución, los cuales se registran en la tabla N° 13.

Tabla N° 13: Comparación entre el valor esperado de absorbancia y el obtenido antes de cada proceso de calibración.

Para 445 nm								
VE= Valor Esperado VO= Valor Obtenido								
	Tubo 1		Tubo 2		Tubo 3		Tubo 4	
Fecha	VE	VO	VE	VO	VE	VO	VE	VO
Estado inicial	0.197	0.109	0.504	0.417	1.000	0.923	1.505	1.425
23 de julio de 2009	0.197	0.195	0.504	0.503	1.000	1.010	1.505	1.512
5 de octubre de 2010	0.197	0.198	0.504	0.500	1.000	1.002	1.505	1.507
4 de mayo de 2011	0.196	0.193	0.497	0.499	1.001	1.007	1.507	1.509
31 de julio de 2012	0.200	0.198	0.495	0.498	0.999	1.001	1.494	1.505
31 de julio de 2013	0.199	0.199	0.495	0.497	1.000	1.000	1.500	1.503
16 de julio de 2014	0.199	0.200	0.495	0.499	1.000	1.002	1.500	1.507
18 de agosto de 2015	0.199	0.202	0.495	0.502	1.000	1.004	1.500	1.508
29 de agosto de 2016	0.206	0.204	0.498	0.497	0.996	0.996	1.493	1.503
31 de enero de 2018	0.206	0.204	0.498	0.501	0.996	1.000	1.493	1.496
Para 525 nm								
VE= Valor Esperado VO= Valor Obtenido								
	Tubo 1		Tubo 2		Tubo 3		Tubo 4	
Fecha	VE	VO	VE	VO	VE	VO	VE	VO
Estado inicial	0.200	0.169	0.497	0.469	0.995	0.961	1.488	1.455
23 de julio de 2009	0.200	0.198	0.497	0.498	0.995	0.990	1.488	1.483
5 de octubre de 2010	0.200	0.198	0.497	0.495	0.995	0.989	1.488	1.476
4 de mayo de 2011	0.200	0.193	0.502	0.491	1.000	0.983	1.494	1.475
31 de julio de 2012	0.199	0.199	0.497	0.498	0.994	0.996	1.497	1.494
31 de julio de 2013	0.205	0.199	0.494	0.495	0.986	0.990	1.487	1.487
16 de julio de 2014	0.205	0.206	0.494	0.504	0.986	0.987	1.487	1.490
18 de agosto de 2015	0.205	0.207	0.494	0.501	0.986	0.986	1.487	1.491
29 de agosto de 2016	0.204	0.201	0.501	0.502	0.995	0.983	1.502	1.502
31 de enero de 2018	0.204	0.200	0.501	0.504	0.995	0.992	1.502	1.505
Para 690 nm								
VE= Valor Esperado VO= Valor Obtenido								
	Tubo 1		Tubo 2		Tubo 3		Tubo 4	
Fecha	VE	VO	VE	VO	VE	VO	VE	VO
Estado inicial	0.204	0.152	0.498	0.451	1.006	0.964	1.488	1.453
23 de julio de 2009	0.204	0.204	0.498	0.504	1.006	1.015	1.488	1.506
5 de octubre de 2010	0.204	0.204	0.498	0.505	1.006	1.018	1.488	1.507
4 de mayo de 2011	0.202	0.205	0.502	0.505	0.991	1.016	1.488	1.506
31 de julio de 2012	0.198	0.199	0.495	0.500	0.986	0.993	1.484	1.511
31 de julio de 2013	0.200	0.201	0.509	0.504	1.009	1.000	1.500	1.514
16 de julio de 2014	0.200	0.201	0.509	0.519	1.009	1.013	1.500	1.530
18 de agosto de 2015	0.200	0.202	0.509	0.522	1.009	1.016	1.500	1.535
29 de agosto de 2016	0.203	0.205	0.497	0.509	0.997	1.013	1.487	1.508
31 de enero de 2018	0.203	0.206	0.497	0.504	0.997	1.016	1.487	1.510

Una representación de los datos obtenidos se registra en las figuras N° 26, 27 y 28.

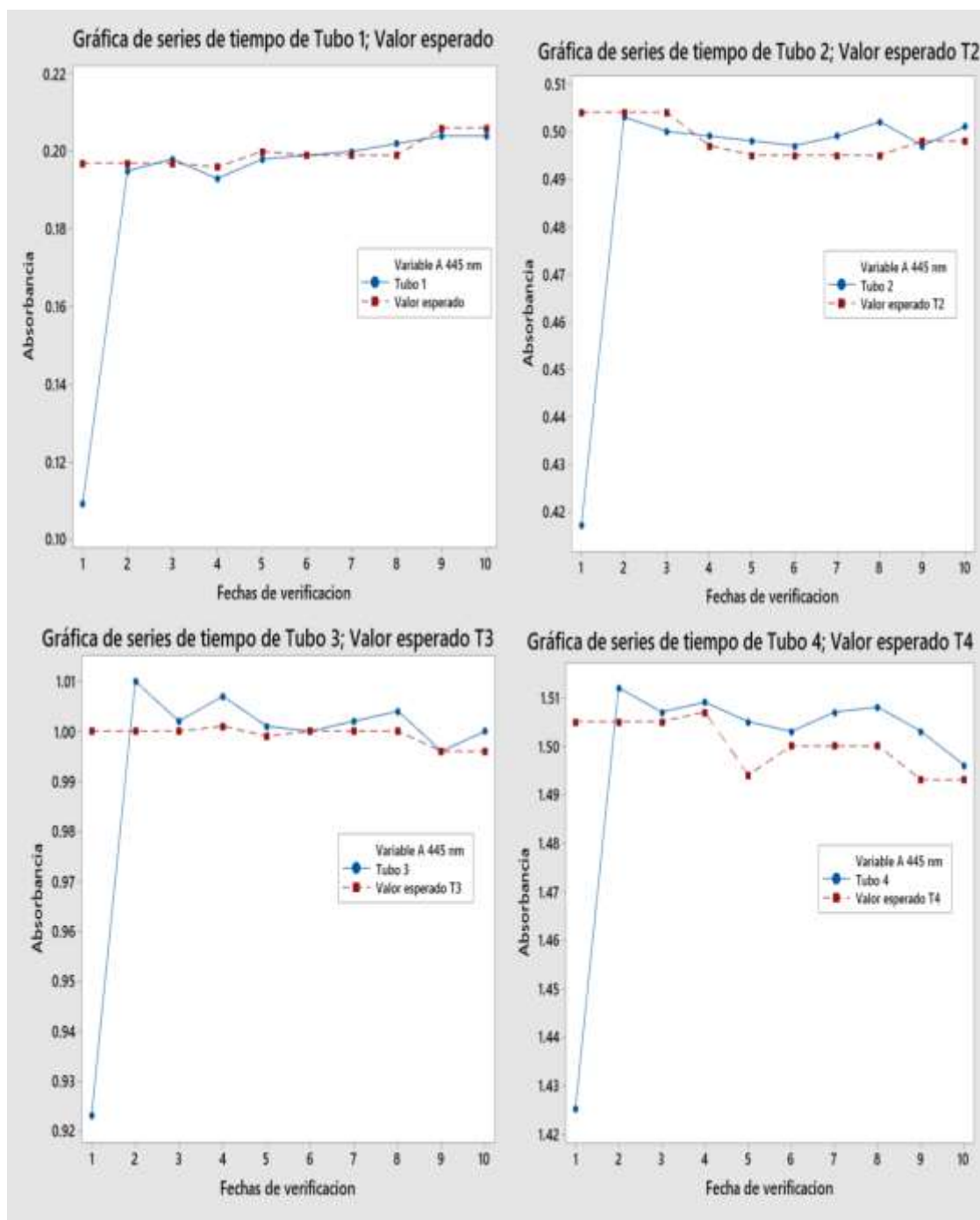


Figura N° 26: Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 445 nm.

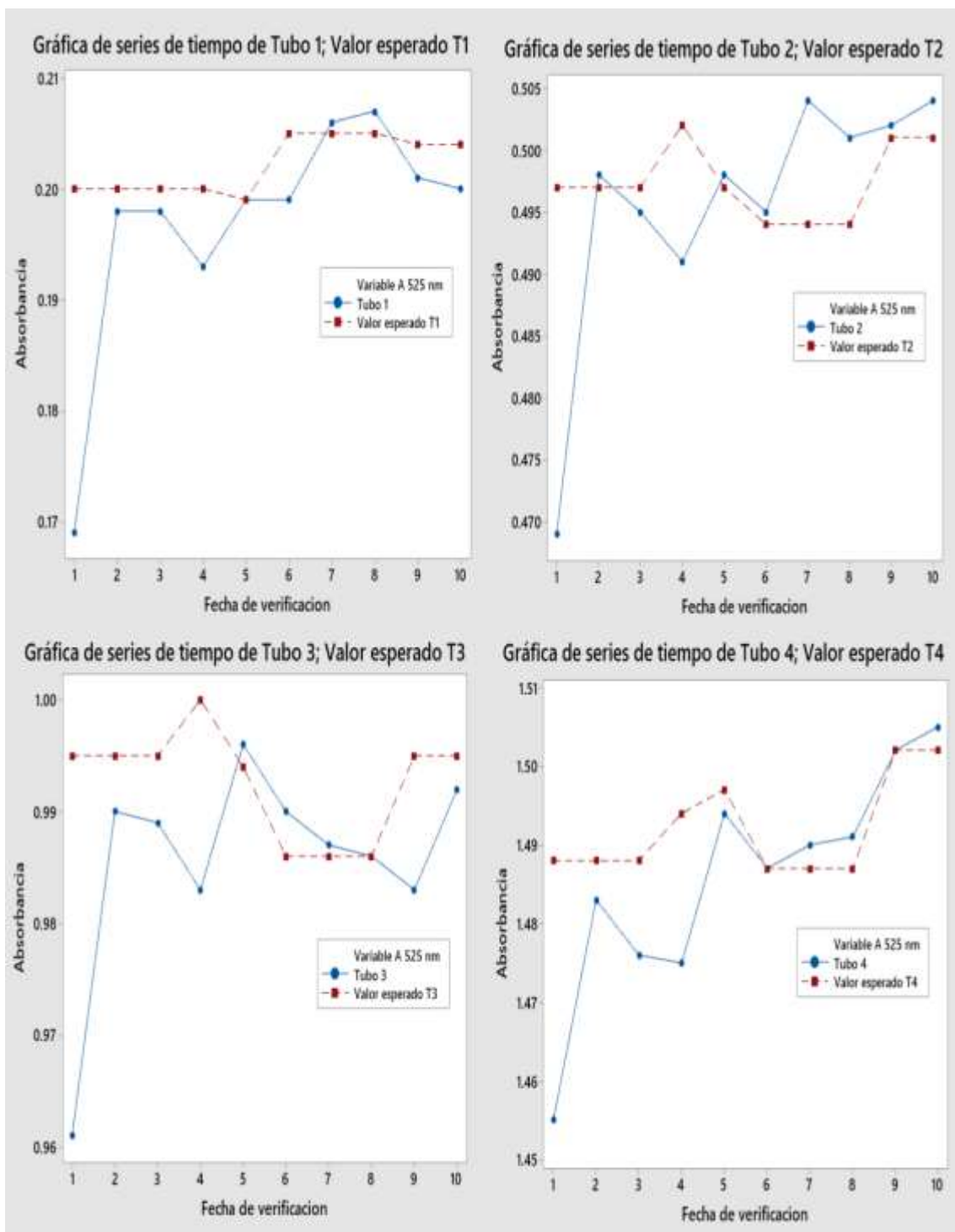


Figura N° 27: Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 525 nm.



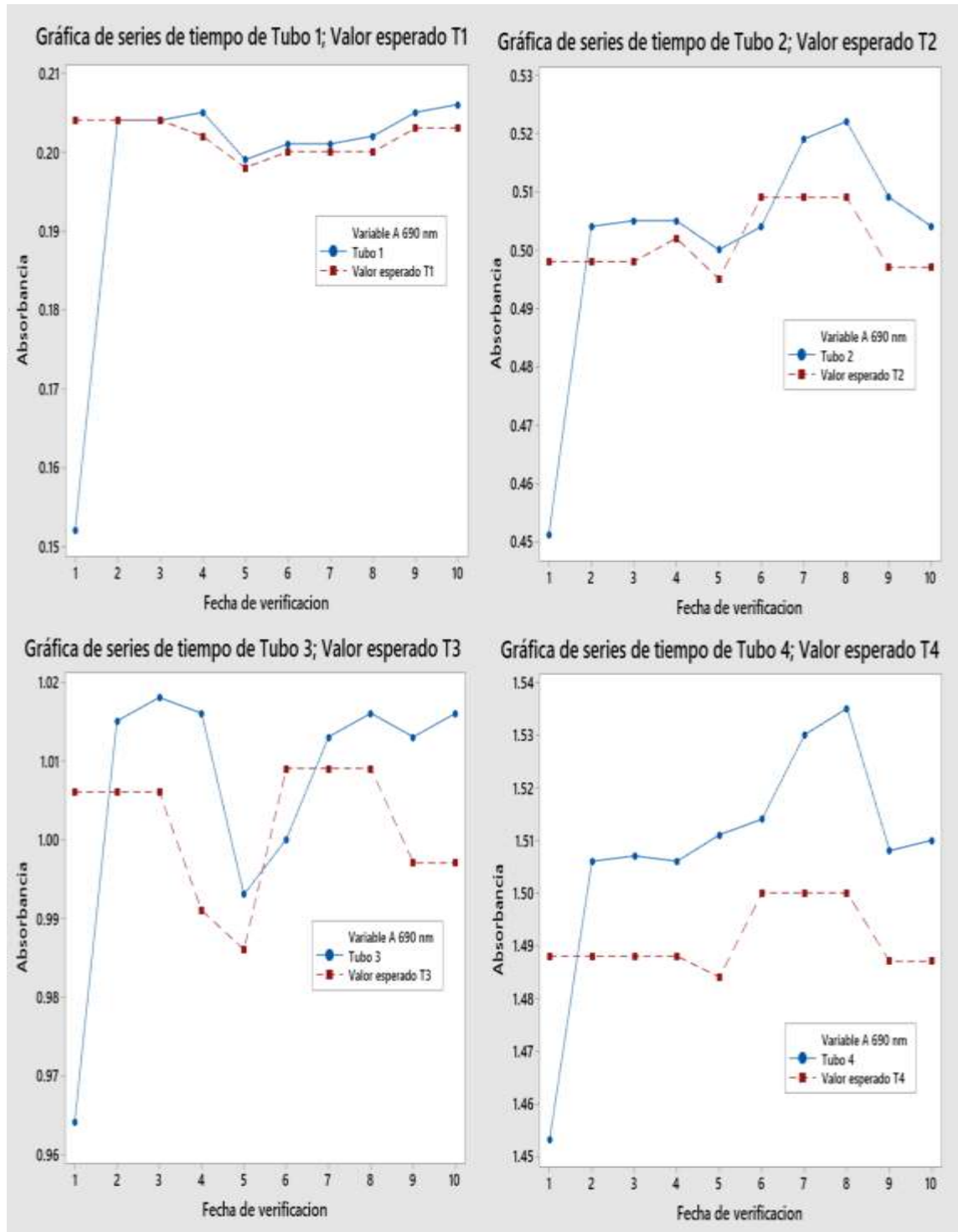


Figura N° 28: Gráficos de series de tiempo vrs., valor esperado de cada tubo a 690 nm.

c) Determinar el valor absoluto de la diferencia máxima entre las fechas

Tabla N° 14: Cálculo del valor absoluto de la diferencia máxima entre las fechas de las verificaciones realizadas.

<b>Para 445 nm</b>				
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Estado inicial	0.088	0.087	0.077	0.080
23 de julio de 2009	0.002	0.001	0.010	0.007
5 de octubre de 2010	0.001	0.004	0.002	0.002
4 de mayo de 2011	0.003	0.002	0.006	0.002
31 de julio de 2012	0.002	0.003	0.002	0.011
31 de julio de 2013	0.000	0.002	0.000	0.003
16 de julio de 2014	0.001	0.004	0.002	0.007
18 de agosto de 2015	0.003	0.007	0.004	0.008
29 de agosto de 2016	0.002	0.001	0.000	0.010
31 de enero de 2018	0.002	0.003	0.004	0.003
<b>Para 525 nm</b>				
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Estado inicial	0.031	0.028	0.034	0.033
23 de julio de 2009	0.002	0.001	0.005	0.005
5 de octubre de 2010	0.002	0.002	0.006	0.012
4 de mayo de 2011	0.007	0.011	0.017	0.019
31 de julio de 2012	0.000	0.001	0.002	0.003
31 de julio de 2013	0.006	0.001	0.004	0.000
16 de julio de 2014	0.001	0.010	0.001	0.003
18 de agosto de 2015	0.002	0.007	0.000	0.004
29 de agosto de 2016	0.003	0.001	0.012	0.000
31 de enero de 2018	0.004	0.003	0.003	0.003
<b>Para 690 nm</b>				
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Estado inicial	0.052	0.047	0.042	0.035
23 de julio de 2009	0.000	0.006	0.009	0.018
5 de octubre de 2010	0.000	0.007	0.012	0.019
4 de mayo de 2011	0.003	0.003	0.025	0.018
31 de julio de 2012	0.001	0.005	0.007	0.027
31 de julio de 2013	0.001	0.005	0.009	0.014
16 de julio de 2014	0.001	0.010	0.004	0.030
18 de agosto de 2015	0.002	0.013	0.007	0.035
29 de agosto de 2016	0.002	0.012	0.016	0.021
31 de enero de 2018	0.003	0.007	0.019	0.023

En la tabla N° 14, se resaltan en rojo los valores de las máximas diferencias entre las fechas evaluadas, se determina la diferencia máxima entre los años

seleccionados, entre el tiempo 2 y tiempo 1, la diferencia máxima se entiende por la variación máxima de los datos expresada por el error entre las mediciones ver tabla N° 15. Se toman las consideraciones siguientes:

- Diferencia máxima según el certificado de análisis
- Tiempo 1: Año que presenta el dato de error más alto.
- Tiempo 2: Último año de calibración.

Tabla N° 15: Selección del valor absoluto de la diferencia máxima entre las fechas de las verificaciones realizadas.

<b>Para 445 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
4 de mayo de 2011			0.006	
31 de julio de 2012				0.011
18 de agosto de 2015	0.003	0.007		
<b>Para 525 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
4 de mayo de 2011	0.007	0.011	0.017	0.019
<b>Para 690 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
Fecha	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
4 de mayo de 2011			0.025	
18 de agosto de 2015		0.013		0.035
31 de enero de 2018	0.003			

d) Determinar la deriva (año)

$$Deriva = \frac{Diferencia\ maxima}{T - T_0}$$

Para el caso produce el mismo resultado electo ya que se asume que la verificación se realizaba anualmente (por esto en algunos casos también se puede realizar el recuento de meses entre las verificaciones realizadas).

e) Determinar el periodo de calibración ver tabla N° 16.

$$Periodo\ de\ calibracion = \frac{Tolerancia}{Deriva}$$

Tabla N° 16: Calculo del periodo de calibración entre las fechas de las verificaciones realizadas por tubo a cada longitud de onda.

<b>Para 445 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Un año	0.003	0.007	0.006	0.011
periodo de calibración (años)	6.7	4.3	6.7	4.5
<b>Para 525 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Un año	0.007	0.011	0.017	0.019
periodo de calibración (años)	2.9	0.3	0.2	0.3
<b>Para 690 nm/Tolerancia</b>	0.020	0.030	0.040	0.050
	<b>Tubo 1</b>	<b>Tubo 2</b>	<b>Tubo 3</b>	<b>Tubo 4</b>
Un año	0.003	0.013	0.025	0.035
periodo de calibración (años)	6.7	2.3	1.6	1.4
Promedio	5.4	2.3	2.8	2.1
<b>Promedio total (años)</b>	<b>3 años</b>			

Se hace notar que este cálculo permite tomar en cuenta el comportamiento del equipo en el tiempo de uso, sus procesos de mantenimiento, la cantidad de análisis realizados en 10 años.

Por lo que con base al método propuesto se puede recomendar al Laboratorio cambiar la frecuencia de calibración de uno a tres años, para que, en la próxima calibración realizar un nuevo análisis de la frecuencia de calibración y determinar si este periodo se alarga más o se acorta.

La selección de un nuevo programa de calibración a uno más amplio, aparte de beneficiar en la disminución de los costos que amerita invertir en cada verificación a un tercio de su costo, se respalda en la robustez de las mediciones previas ante la variación a una nueva calibración, esto mismo explica porque muchos equipos de espectrofotometría mantienen su calibración a través del tiempo, durante largos periodos, sin que se lleve a cabo una nueva calibración (algo que para los fines de un laboratorio de servicios de control de calidad no es aconsejable). Para esto también se puede invertir en software para análisis de intervalos de

calibración, este analiza los datos de prueba o calibración y calcula los intervalos de calibración óptimos.

Esto se debe a que el intervalo de calibración es uno de los mayores factores de costo de los programas de prueba y calibración.

Sin embargo, de todas las variables de gestión que influyen en los costos de soporte de la medición, el intervalo de calibración es el menos comprendido y el más difícil de gestionar, la mayoría de laboratorios cae en el vicio de gestión de programar las calibraciones sin analizar los resultados solo para cumplir un requisito del sistema de gestión de la calidad implementado.

Para finalizar la investigación se ha elaborado la propuesta de protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible nova 60, en conjunto con la jefatura del Laboratorio Físicoquímico de Aguas, el mismo se ha incorporado al sistema de calidad del laboratorio, una copia del documento final está disponible en el Anexo N° 11.

**CAPITULO VI**  
**CONCLUSIONES**

## 6.0 CONCLUSIONES

1. No existe evidencia significativa en la variación de los resultados de absorbancia en el tiempo, entre el valor de la medición antes del ajuste y del valor adquirido luego de este proceso.
2. La estabilidad de las lecturas en el tiempo y su validez se ha mantenido año tras año en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas al utilizar el fotómetro Nova 60, lo que fue comprobado con el cumplimiento en las pruebas realizadas.

Se verificó que los valores de absorbancias obtenidas se encuentran dentro

3. del intervalo de tolerancia del filtro respectivo, por lo que el ajuste de la longitud de onda es correcto.

No se comprobó la existencia de error sistemático en las mediciones de

4. absorbancia al utilizar el kit Spectroquant PhotoCheck, ya que los valores de medición se encuentran dentro del intervalo de tolerancia para cada solución, y el equipo no adquiere esa información en un ajuste.

Los resultados registrados en las gráficas de control permitieron realizar

5. procesos de mantenimiento oportuno en el equipo NOVA 60, al determinar la necesidad de cambio de la lámpara del equipo.

El modelo lineal resulta adecuado para el estudio de verificación, y describe

6. la variación de los datos obtenidos experimentalmente. Con esto se verifica la linealidad en las respuestas del equipo.

7. En las cartas control de los datos obtenidos de las verificaciones en los sets de los tubos correspondientes a 445 y 525 nm. Se observó que un 75% de los datos se posicionaron por debajo del valor medio. Lo que se comunicó a la dirección del Laboratorio de Análisis Físicoquímico de aguas y se tomó la decisión de realizar ajustes en el equipo por parte del proveedor.
  
8. Con base a los registros de historial de calibraciones el Laboratorio Físicoquímico de Aguas puede cambiar la frecuencia de calibración de uno a tres años.



**CAPITULO VII**  
**RECOMENDACIONES**

## 7.0 RECOMENDACIONES

1. A la Alta Dirección del Laboratorio Físicoquímico de Aguas, se sugiere que gestione la compra de un nuevo set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001.
2. Al encargado de mantenimiento en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas, continuar con verificaciones periódicas del fotómetro Nova 60 con el set Spectroquant® PhotoCheck hasta contar con uno nuevo, ya que estos reactivos mantienen sus lecturas a través del tiempo, así, los nuevos resultados permiten validar verificaciones previas.
3. Es responsabilidad del encargado de control de calidad en el laboratorio Físicoquímico de Aguas, incorporar e implementar a la documentación del laboratorio el protocolo resultante de esta investigación.
4. Queda a criterio del jefe del laboratorio Físicoquímico de Aguas, el cambio del programa de la frecuencia de calibración de uno a tres años, para el fotómetro Nova 60.
5. El encargado del Laboratorio físicoquímicos de aguas debe mantener las verificaciones de la frecuencia de calibración al realizar cada ajuste programado.

## BIBLIOGRAFIA

1. Azcarate M., Klister N., Ostinelli M., Carreira D., (2011), Guía para la verificación de espectrofotómetros UV-Visibles utilizados en el análisis de suelo y agua. Iberolab, España. [En línea] Disponibilidad en el sitio:  
[http://www.iberolab.org/opencms/opencms/congreso/IberolabVI2011/Comunicaciones/documentos\\_comunicaciones/Requisitos\\_Tecnicos\\_0079.pdf](http://www.iberolab.org/opencms/opencms/congreso/IberolabVI2011/Comunicaciones/documentos_comunicaciones/Requisitos_Tecnicos_0079.pdf)
2. Codex Alimentarius Commission, FAO, OMS, (2010). Manual Codex Alimentarius 19<sup>o</sup> Ed. Roma
3. Crouch S., Holler F., Skoog D., y West D., (2001) Química Analítica (7<sup>a</sup> edición) México McGraw Interamericana editors S.A de C.V.
4. Danzer K., (2010). Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals, 1st Edition, Springer.
5. Ellison S., Barwick V., Duguid T., (2009) Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide (Valid Analytical Measurement), 2nd edition. Royal Society of Chemistry.
6. Hibbert D., Gooding J., (2006). Data Analysis for Chemists – An introductory guide for students and laboratory scientists, first edition, University Press, USA.
7. Instituto Nacional de Calidad, JCGM 200, (2012). Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos básicos y generales, y términos asociados (VIM) 3<sup>a</sup> edición, Peru.

8. Kallner A., (2014). Laboratory Statistics, Handbook of Formulas and Terms, First edition, Elsevier.
9. Meeker W., Hahn G., Escobar L., (2017) Statistical Intervals: A Guide for Practitioners and Researchers, 2nd edition, Wiley.
10. Merck Millipore, (2014). Manual de usuario, Spectroquant NOVA 60, Métodos de análisis, USA. [En línea] Disponibilidad en el sitio:  
[https://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-GT-Site/es\\_ES/-/GTQ/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA\\_CHEM-109752&DocumentId=200904.257.ProNet&DocumentUID=14710&DocumentType=PI&Language=EN&Country=NF&Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-GT-Site/es_ES/-/GTQ/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-109752&DocumentId=200904.257.ProNet&DocumentUID=14710&DocumentType=PI&Language=EN&Country=NF&Origin=PDP)
11. Merck Millipore, (2015). Spectroquant PhotoCheck 1.14693.0001, USA. [En línea] Disponible en: [http://www.merckmillipore.com/GT/es/product/PhotoCheck, MDA\\_CHEM-114693](http://www.merckmillipore.com/GT/es/product/PhotoCheck,MDA_CHEM-114693)
12. Miller J., Miller J., (2005) Estadística y Quimiometría Para Química Analítica, cuarta edición, Pearson, España.
13. Mitra A. (2008). Fundamentals of quality control and improvement. Hoboken New Jersey: John Wiley & sons. Inc.
14. Montgomery D., (2009). Introduction to statistical quality control 7th edition, Wiley, USA.
15. Mullins E., (2003). Statistics for the Quality Control Chemistry Laboratory, First Edition. Royal Society of Chemistry.

16. Neubauer D., (2010) Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, 8th Edition, Editor ASTM Publications Chair
17. Organismo salvadoreño de Acreditación (OSA), (2016). Sistema de gestión de calidad, PO 9.1 Política de trazabilidad de las mediciones, Versión 1, Revisión 3. [En línea] Disponibilidad en: <http://www.osa.gob.sv/descarga/po-9-1-politica-de-trazabilidad-de-las-mediciones/>
18. Organismo Salvadoreño de Normalización OSN, NTS ISO/IEC 17025:2017, (2017). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, El Salvador.
19. Khattree R., Rao C., (2003). Handbook of Statistics 22 – Statistics in Industry, First ed. Elsevier Publishing Company.
20. Organización Internacional de Metrología Legal OIML (2007). Lineamientos para la determinación de intervalos de calibración de los instrumentos de medición.
21. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), (1995). Nomenclature In Evaluation Of Analytical Methods Including Detection And Quantification Capabilities), USA.
22. The International Organization for Standardization (ISO), (1996). ISO 11095 Linear calibration using reference materials.
23. Zschunke A., (2000), Reference Materials in Analytical Chemistry: A Guide for Selection and Use, first ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

## GLOSARIO

**Adecuación al propósito:**<sup>(18)</sup> Es el grado en que la aplicabilidad de un método se ajusta a los criterios o requerimientos acordados entre el analista y el usuario final (cliente) que hace uso de los informes o datos generados a través de un método de ensayo. Es decir, es la adaptación de un método para un fin previsto.

**Analíto:**<sup>(18)</sup> Sustancia (química, física o biológica) buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada por el método.

**Aplicabilidad:**<sup>(18)</sup> Los analítos, matrices y concentraciones para los cuales puede utilizarse satisfactoriamente un método de análisis con el fin de determinar su conformidad con una norma.

Nota: La declaración de aplicabilidad (ámbito o campo de aplicación), además de una declaración del margen de funcionamiento satisfactorio para cada factor, puede incluir también advertencias acerca de la interferencia conocida de otros analítos, o de la inaplicabilidad a determinadas matrices y situaciones.

**Blanco matriz:**<sup>(18)</sup> Matriz que no contiene el analíto de interés u objetivo para el método seleccionado.

**Calibración:**<sup>(18)</sup> Operación que, en condiciones especificadas, establece primero una relación entre los valores con incertidumbres de medición proporcionados por las normas de medición y las indicaciones correspondientes con las incertidumbres de medición asociadas, y utiliza luego esta información para establecer una relación a fin de obtener un resultado de medición a partir de una indicación.

Nota1: La calibración se puede expresar por medio de una declaración, una función, un diagrama, una curva o una tabla. En algunos casos puede consistir

en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con la incertidumbre de medición asociada.

Nota 2: La calibración no debe confundirse con el ajuste de un sistema de medición que a menudo se denomina erróneamente "autocalibración", ni tampoco con la verificación de la calibración.

A menudo se percibe como calibración solamente la primera etapa mencionada en la definición anterior. Es decir, es un procedimiento de comparación entre lo que indica un instrumento y su "valor verdadero" de acuerdo a un patrón de referencia con valor conocido.

**Componente de la Incertidumbre:**<sup>(18)</sup> Cada una de las contribuciones a la incertidumbre.

**Criterios de aceptabilidad:**<sup>(20)</sup> Exigencias de una característica de funcionamiento o comportamiento en función de las cuales se puede determinar que un método analítico es adecuado para la finalidad perseguida y ofrece resultados confiables.

**Calibración:**<sup>(21)</sup> Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

NOTAS:

1. Una calibración puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva 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.

2. Conviene no confundir la calibración con el ajuste de un sistema de medida, a menudo llamado incorrectamente “autocalibración”, ni con una verificación de la calibración.

3. Frecuentemente se interpreta que únicamente la primera etapa de esta definición corresponde a la calibración.

**Certificado de un material de referencia:**<sup>(21)</sup> Documento que acompaña a un material de referencia certificado, que indica uno o más valores de sus propiedades y sus incertidumbres, y confirma que se han realizado los procedimientos necesarios para asegurar su validación y trazabilidad.

**Documentación:**<sup>(18)</sup> Cada paso de la cadena debe ser ejecutado de acuerdo con procedimientos documentados, generalmente reconocidos. Los resultados deben ser registrados de tal forma que puedan ser verificados. En el caso de laboratorios de ensayo, organismos de inspección y organismos de certificación deben tener registros identificados para evidenciar la trazabilidad de las mediciones que realice, y para el caso de los laboratorios de calibración, se deben tener dichos registros y además estar incluidos en los informes o certificados de calibración.

**Equipo Crítico:**<sup>(18)</sup> Aquellos que resultan necesarios para realizar una medición de acuerdo con el alcance de acreditación, y que ejercen una influencia significativa en el resultado de la medición.

**Ensayo:**<sup>(18)</sup> Operación técnica realizada de acuerdo a un procedimiento específico, que consiste en la determinación cualitativa y/o cuantificación de una o más características (propiedades o analitos) en un determinado producto, proceso o servicio.



**Error aleatorio:**<sup>(19)</sup> Es aquel error inevitable que se produce por eventos únicos imposibles de controlar durante el proceso de medición. Se contrapone al concepto de error sistemático. Las fuentes de los errores aleatorios son difíciles de identificar o sus efectos no pueden corregirse del todo. Son numerosos y pequeños. Este error ocurre o está dado por el azar. Ejemplo: Errores de apreciación, tales como el paralaje, que depende del observador y su capacidad en cuanto al límite separador del ojo.

**Error Sistemático:**<sup>(19)</sup> Es aquel que se produce de igual modo en todas las mediciones que se realizan de una magnitud. El error sistemático está condicionado por algún factor distinto al azar. Ejemplo: el error de las masas patrón del laboratorio se transfiere sistemáticamente al momento de calibrar la balanza.

Componente del error de medición que al reiterar las mediciones se mantiene constante o bien varía de manera predecible.

**Idoneidad para el fin previsto:**<sup>(18)</sup> La medida en que los datos obtenidos en un proceso de medición permiten al usuario adoptar decisiones correctas, tanto desde el punto de vista técnico como administrativo, para alcanzar un fin establecido.

**Incertidumbre:**<sup>(18)</sup> Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

**Incertidumbre de la medición:**<sup>(18)</sup> Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de la cantidad de valores que se atribuyen a una mensurando, basándose en la información utilizada.

Nota: La incertidumbre de medición comprende, en general, muchos componentes. Algunos de estos pueden ser evaluados por tipo de una evaluación de: la distribución estadística de la cantidad de valores de una serie de mediciones y se pueden caracterizar por las desviaciones.

**Intervalo de trabajo:**<sup>(21)</sup> Es el intervalo entre el nivel más bajo y más alto de concentración que ha sido demostrado que puede ser determinado con la precisión y exactitud requeridas para una determinada matriz.

**Límite máximo permitido (LMP):**<sup>(21)</sup> Nivel máximo o tolerancia establecida para un análisis en una reglamentación.

**Límite máximo Residual (LMR):**<sup>(21)</sup> Concentración máxima de residuos de una sustancia (plaguicida o medicamento) que se permite legalmente su uso en la superficie o parte interna de un producto alimenticio.

**Matriz:**<sup>(18)</sup> Es el tipo de sustancia compuesta (líquida, sólida, gaseosa) que puede o no contener al análisis de interés, ejemplo: matriz de alimento, matriz ambiental, etc.

**Intervalo de Calibración:**<sup>(21)</sup> Las calibraciones se deberán repetir a intervalos apropiados cuya longitud dependerá de una serie de variables (por ejemplo, la incertidumbre requerida, la frecuencia de uso, la manera o forma de uso, la estabilidad de los equipos).

**Límite de determinación de un procedimiento analítico:**<sup>(19)</sup> Es la menor concentración de un análisis que se puede determinar cuantitativamente con una determinada probabilidad (p. ej. 99 %).

**Material de Referencia Certificado (MRC):**<sup>(18)</sup> Material de referencia acompañado de documentación, emitida por un órgano autorizado, en la que se indican uno a más valores de propiedades especificadas, así como la incertidumbre y rastreabilidad asociadas, con el uso de procedimientos válidos. Es decir, es un material de referencia, al que se le ha asignado un contenido de analito especificado en un certificado a través de un método trazable.

**Material de referencia:**<sup>(18)</sup> 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.

NOTA 1 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.

NOTA 2 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 de medida.

NOTA 3 Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.

NOTA 4: Material homogéneo que tiene definidas sus propiedades, a través de un método validado que puede usarse para fines analíticas (calibración de equipos, comprobación de un método, etc.).

**Mensurando:**<sup>(18)</sup> Cantidad destinada a la medida.

**Método de ensayo validado:**<sup>(18)</sup> Método de ensayo aceptado para el que se han llevado a cabo estudios de validación (desempeño) con el fin de determinar su precisión y fiabilidad para un propósito específico.

**Método oficial:**<sup>(18)</sup> Es el método especificado por los organismos reglamentarios de un país, con fines de aplicaciones de normas (ejemplo; reglamento sanitario de alimentos) o estipulados por organizaciones comerciales.

**Método normalizado:**<sup>(18)</sup> Método apropiado para el ensayo dentro de su alcance, publicado por organismos de normalización internacional, nacional o regional (ISO, EN, NM, ASTM, BS, DIN, IRAM, etc.) o por organizaciones reconocidas en diferentes ámbitos (AOAC, FIL-IDF, EPA, USP etc.)

**Método cualitativo:**<sup>(18)</sup> Método que permite determinar la presencia o ausencia de un analito en una muestra o matriz.

**Método cuantitativo:**<sup>(18)</sup> Método que permite determinar la concentración de un analito presente en una muestra o matriz.

**Metrología:**<sup>(18)</sup> Ciencia de la medición y su aplicación, es decir, es la ciencia de las mediciones o campo de los conocimientos relativos a las mediciones. Incluye cualquier tipo de medición del campo científico o tecnológico.

**Nivel:**<sup>(18)</sup> Es la concentración de una sustancia de interés en una solución estándar o matriz, generalmente, se habla en términos de nivel de concentración.

**Plan de Validación:**<sup>(18)</sup> Documento tipo protocolo en el cual se definen las pruebas o parámetros de validación necesarios y el diseño experimental a desarrollar en base a los requerimientos del método.

**Requerimiento del método:**<sup>(18)</sup> Corresponde a aquellas características del método que son esenciales para poder aplicarlo para el fin previsto. Cuando no

están establecidas por el cliente o usuario, debe definir las el responsable del ensayo de manera confiable y científica.

**Resultado de un ensayo (X):**<sup>(18)</sup> El valor final notificado de una cantidad medida o calculada, tras aplicar un procedimiento de medición, incluidos todos los procedimientos secundarios y las evaluaciones.

**Sistema Internacional de Unidades (SI):**<sup>(7)</sup> Sistema de unidades, basado en el Internacional Sistema de cantidades, sus nombres y símbolos, incluyendo una serie de prefijos y sus nombres y símbolos, así como las normas para su uso, aprobada por la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM).

**Sub-muestra:**<sup>(18)</sup> Porción de una muestra para análisis.

Testigo reactivo o blanco: Es la solución que contiene todos los reactivos usados en los mismos volúmenes y concentraciones, que son utilizados en el procesamiento de la muestra. Este blanco debe seguir todos los pasos indicados en la técnica y ayuda a detectar trazas de contaminación provenientes del material o reactivos usados.

**Trazabilidad metrológica:**<sup>(7)</sup> Propiedad de un resultado de medición, mediante el cual el resultado puede estar relacionado con una referencia a través de un cadena continua y documentada de calibraciones, cada que contribuyen a la incertidumbre de medición.

Propiedad del resultado de una medición o del valor con su incertidumbre, que puede a través de una cadena ininterrumpida de comparación relacionarse a una referencia establecida, generalmente patrones de referencia nacionales o internacionales.

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.

**Validación:**<sup>(18)</sup> Verificación de que los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto, verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos especificados para estos, demuestran que el método es idóneo para un uso previsto.

**Valor verdadero:**<sup>(18)</sup> El grado de concordancia entre la media de un número infinito de valores reiterados de cantidad y un valor de cantidad de referencia.

Veracidad: El grado de concordancia entre la expectativa relativa al resultado de un ensayo o de una medición y el valor verdadero.

**Valor de Referencia:**<sup>(18)</sup> Valor cuantitativo que se utiliza como base para la comparación con valores cuantitativos del mismo tipo.

**Verificación:**<sup>(7)</sup> Suministro de prueba(s) objetiva(s) de que un elemento dado satisface el (los) requisito(s) especificado(s). Es decir, es la comprobación experimental de que un método establecido funciona de acuerdo con las especificaciones, en las condiciones disponibles en el laboratorio usuario. Se entiende como verificación a las pruebas realizadas por un laboratorio en la rutina de trabajo que permiten comprobar y documentar la aplicabilidad y uso adecuado del método por parte del laboratorio.

**ANEXOS**

ANEXO N° 1:  
Certificado de calidad del Kit de verificación del fotómetro Nova 60 empleado.

**Lot Certificate**  
**Chargenzertifikat / Certificado del lote**



**Spectroquant® PhotoCheck**  
**Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck**

Cat.No. / Art.Nr. / Art. Nro.	1 14693.0001
Lot no. / Charge-Nr. / Lote nro.	HC691375
Expiry date / Verwendbarkeit / Fecha de caducidad	2019/06/30
Photometer / Photometer / Fotómetro	Reference / Referenz / Referencia
Tester / Prüfer / Verificador	Fr. Brandner
Date / Datum / Fecha	2016/07/20
File / Datei / Fichero	114693_HC691375_EN

Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].

Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].

Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

**Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: 445 / 446 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Küvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundküvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0.146	0.201	± 0.020	0.181	0.221
445/2	0.368	0.506	± 0.030	0.476	0.536
445/3	0.742	1.007	± 0.040	0.967	1.047
445/4	1.117	1.510	± 0.050	1.460	1.560

**Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: 520 / 525 nm**

525/1	0.148	0.200	± 0.020	0.180	0.220
525/2	0.372	0.495	± 0.030	0.465	0.525
525/3	0.741	0.998	± 0.040	0.958	1.038
525/4	1.107	1.490	± 0.050	1.440	1.540

**Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: 690 nm**

690/1	0.150	0.197	± 0.020	0.177	0.217
690/2	0.372	0.498	± 0.030	0.468	0.528
690/3	0.734	0.986	± 0.040	0.946	1.026
690/4	1.102	1.493	± 0.050	1.443	1.543

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

\*\*/ ± 0.075 allowed tolerance for / zulässige Toleranz für / tolerancia permisible para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-66.

**Merck KGaA**

**Quality control / Qualitätskontrolle / Control de calidad**

**Head of Lab. / Laborleiter / Jefe de laboratorio**

Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Mercancia precitada fue producida en la Union Europea (Alemania)

**Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel.: +49 (0)6151 72-2440**  
**EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Tel.: +1-978-715-4321**



ANEXO N° 2:  
Formato de registro de resultados propuesto por el proveedor <sup>(11)</sup>

Octubre 2015

1.14693.0001

Spectroquant®  
PhotoCheck

**TARJETA DE CONTROL**

**Lote:** \_\_\_\_\_  
**Fecha:** \_\_\_\_\_  
**Fotómetro:** \_\_\_\_\_

Solución de control	Valor nominal de la absorbancia	Intervalo de tolerancia de la absorbancia	Valor real de la absorbancia	Evaluación (sí / no)
445-1		± 0,020		
445-2		± 0,030		
445-3		± 0,040		
445-4		± 0,050		
525-1		± 0,020		
525-2		± 0,030		
525-3		± 0,040		
525-4		± 0,050		
690-1		± 0,020		
690-2		± 0,030		
690-3		± 0,040		
690-4		± 0,050		

.....  
Controlador / Firma

ANEXO N° 3:

Esquema del Equipo Nova 60<sub>(10)</sub>

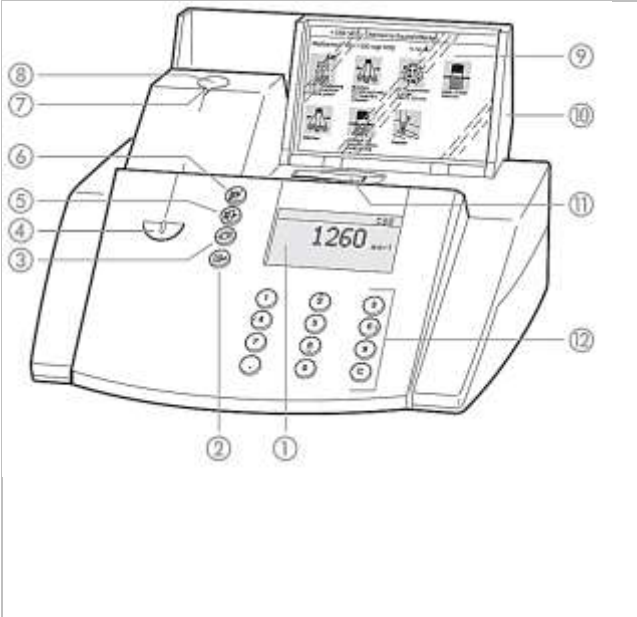
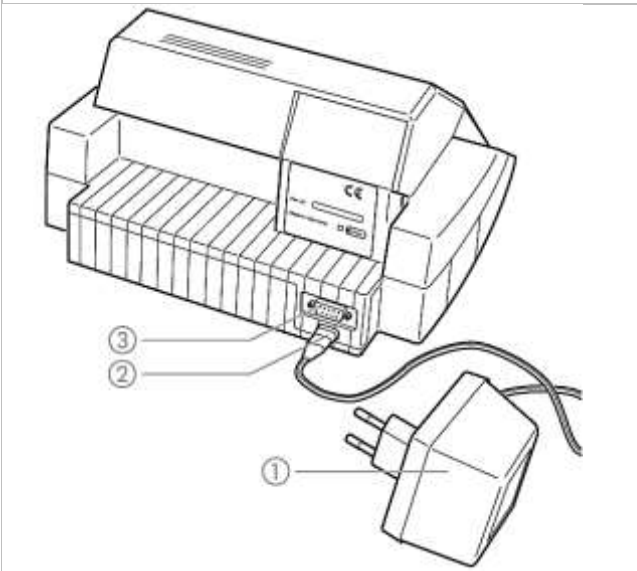
Vista Frontal	Descripción de los elementos de control
 <p>Diagrama de vista frontal del fotómetro Nova 60. El dispositivo muestra un panel de control con un display digital que muestra '1260'. Hay un teclado con botones de navegación y medición. Se ven dos compartimientos de cubetas (redonda y rectangular) y un casillero para análisis. Hay un interruptor de encendido/apagado y un bloque de cifras.</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Display (pantalla)</li> <li>2. Tecla de activación del menú/de entrada</li> <li>3. Tecla hojear</li> <li>4. Concavidad para el MemoChip</li> <li>5. Tecla para medición de la absorbancia</li> <li>6. Tecla para medición de la concentración</li> <li>7. Muesca para orientación de la cubeta</li> <li>8. Compartimiento de cubeta redonda</li> <li>9. Casillero para las prescripciones de análisis (sinopsis)</li> <li>10. Cubierta con interruptor integrado (conectar/ desconectar)</li> <li>11. Compartimiento de cubeta rectangular</li> <li>12. Bloque de cifras: bloque de cifras, función del cursor, borrar, coma</li> </ol>
Vista Posterior	Descripción de los elementos de control
 <p>Diagrama de vista posterior del fotómetro Nova 60. Se muestran los puertos de conexión en la parte inferior. Hay un transformador de alimentación conectado, un puerto para el transformador de alimentación y un puerto de interfaz RS 232.</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Transformador de alimentación</li> <li>2. Conexión para el transformador de alimentación</li> <li>3. Interfase RS 232</li> </ol>

Figura N° 29: Representación gráfica del fotómetro Nova 60 y sus elementos de control

**ANEXO N° 4:**

Especificaciones técnicas del equipo NOVA 60<sub>(10)</sub>

Cuadro N° 2: Especificaciones técnicas del equipo NOVA 60<sub>(10)</sub>


<b>Principio de medición óptica</b>	Fotómetro con filtro para la medición de la absorción del haz de referencia; Registro simultáneo de todas las longitudes de onda	<b>Reconocimiento del código de barras</b>	Selección automática del método; Reconocimiento automático de la carga de reactivos
<b>Fuente luminosa</b>	Lámpara halógena de wolframio, pre-ajustada	<b>Reconocimiento de la cubeta</b>	automáticamente
<b>Receptor</b>	Array de fotodiodos de 12 elementos	<b>Self-Check</b>	<i>Test de:</i> la memoria, el sistema óptico, la captación electrónica de los datos medidos, el reconocimiento de la codificación de barras, el reconocimiento de las cubetas  <i>Calibración automática de:</i> el sistema óptico, la captación electrónica de los datos medidos, el reconocimiento de la codificación de barras, reconocimiento de cubetas rectangulares
<b>Filtro óptico</b>	340 nm, 410 nm, 445 nm, 500 nm, 525 nm, 550 nm, 565 nm, 605 nm, 620 nm, 665 nm, 690 nm, 820 nm, Exactitud: $\pm 2$ nm; Ancho medio del pico a la altura media: 340 nm = 30 nm $\pm 2$ nm; todas las demás = 10 nm $\pm 2$ nm	<b>Hora / fecha</b>	el fotómetro posee un cronómetro con tiempo real
<b>Reproducibilidad fotométrica</b>	0,001 E a 1,000 E	<b>Dimensiones</b>	H: 140 mm, T: 270 mm, B: 260 mm
<b>Resolución fotométrica</b>	0,001 E	<b>Peso</b>	aprox. 2,3 kg (versión con baterías: 2,8 kg)
<b>Preparación</b>	ninguna	<b>Clase de seguridad del fotómetro</b>	EN 61010, IEC 1010
<b>Tiempo de medición</b>	aprox. 2 s	<b>clase de protección</b>	EN 61010-1/Clase 3
<b>Formas de medición</b>	Concentración (depende del método, la forma de presentación es asignable), absorbancia (extinción)	<b>Transformador de alimentación</b>	
<b>Rango de medición absorbancia (extinción)</b>	-0,300 E hasta 3,200 E	● <b>Tipo</b>	Friwo FW6798/11.8363 * Friwo Part-No. 1810502 Input: 230 V~ $\pm 10\%$ /50 Hz/25 VA Output: 12 V~/1540 mA  Friwo FW6798/11.8365 * Friwo Part-No. 1769227 Input: 120 V~ $\pm 10\%$ /60 Hz/24 VA Output: 12 V~/1540 mA  * obligatorio para aparatos con marca de tipificación UL-/cUL  FRIWO FW 75550/15 Friwo Part. No. 1822367 Input: 100 ... 240 V ~ / 50 ... 60 Hz / 400 mA Output: 15 V DC / 1 A
<b>Rango de medición transmisión</b>	0,1 % hasta 1000 %	● <b>Clase de seguridad del instrumento</b>	EN 60950
<b>Compensación</b>	archivada en memoria permanentemente		
<b>Corrección de deriva (corrimiento)</b>	automáticamente en cada self-check		
<b>Actualización con nuevos métodos</b>	a través del Internet		
<b>Métodos propios</b>	max. 10		
<b>Cinética</b>	repetición de la medición a intervalos programables		

## Cuadro N° 2: Continuación...

<b>Funcionamiento con baterías (opcional)</b>	Batería instalada: Batería recargable NiCd 7,2 V/2200 mAh, vida útil, totalmente cargada, nueva: Tipo. 40 horas a 10 mediciones por cada hora de carga de conservación, estando conectado a la red, aprox. 5 h de tiempo de carga, con la batería agotada, protección contra descarga excesiva	<b>Indicación</b>	Display gráfico de 128 x 64 Pixel
<b>Consumo de corriente conectado a la red</b>	max. 1300 mA	<b>Conexiones</b>	
<b>Compatibilidad electromagnética</b>	Directiva de la Comunidad Europea 89/336/EWG EN 61326-1 EN 61000-3-2 A14 EN 61000-3-3 FCC Clase A	● <b>Interfase digital</b>	Buje RS 232 C, 9 polos para la conexión de un ordenador / computadora / PC, o bien, de una impresora
<b>Clase climática</b>	2, VDI/VDE 3540	● <b>Suministro eléctrico</b>	Buje de 2 polos para la conexión del transformador de alimentación
<b>Temperatura ambiente</b>	Almacenamiento: -25 °C hasta +65 °C Funcionamiento: +5 °C hasta +40 °C	<b>Memoria</b>	Memoria anular para registrar 1000 valores medidos
<b>Humedad relativa admisible</b>	Promedio anual: < 75 % 30 días/año: 95 % días restantes: 85 %		
<b>Marca de tipificación</b>	CE		
<b>Elementos de control</b>	<p>Interruptor de conexión/desconexión, activado por la tapa del compartimento de cubetas, al abrirla y cerrarla</p> <p>Teclado de silicona con 4 teclas con funciones y bloque de cifras con 12 teclas</p> <p>Compartimento para cubetas redondas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- para cubetas redondas (de fondo plano, diámetro exterior / interior de 16 mm / 13,8 mm)</li> </ul> <p>Compartimento para cubetas rectangulares</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- para cubetas rectangulares de 10 mm, 20 mm y 50 mm con anchura máxima de 12,60 mm</li> </ul> <p>Concavidad de alojamiento del MemoChip</p>		

**ANEXO N° 5:**  
Esquema para elaboración de protocolos en el Laboratorio Físicoquímico de  
Aguas

## Esquema para elaboración de protocolos en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas

	<b>NOMBRE DEL PROTOCOLO</b>	Código:
		Fecha:
		Edición
		Cambio #
		Página N° __ de __
<b>Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador</b>		

_____ EDICION	
FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: _____ Lic. xxx Responsable	_____
REVISADO POR: _____ Lic. xxxxxx Responsable de Control de Calidad	_____
AUTORIZADO POR: _____ Lic. xxxxxx Gestor de Calidad	_____
<p>1. PROPOSITO Establecimiento de la finalidad del estudio</p> <p>2. ALCANCE La declaración de la cobertura se efectuará en muestras y rangos declarados</p> <p>3. RESPONSABLES Analista titular: Analista suplente: Gerente de calidad:</p> <p>4. PARAMETROS A ESTUDIAR Descripción de las pruebas a desarrollar en el estudio</p> <p>5. MUESTRAS Las matrices de muestras de agua aplicables</p> <p>6. EQUIPOS INVOLUCRADOS Descripción de equipos a utilizar</p>	

**7. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO**

**7.1. REACTIVOS**

Listado y calidad de los reactivos a utilizar

**7.2. ESTANDARES**

Listado de los materiales de referencia a utilizar

**7.3. MATERIALES**

Listado de materiales a utilizar

**7.4. INSTRUMENTACION**

Listado de los equipos involucrados en el estudio

**7.5. CONDICIONES AMBIENTALES**

Referencia de las condiciones ambientales en que se realizara el estudio

**7.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL USO DE REACTIVOS**

Según referencia del método

**7.7. PREPARACION DEL ESTANDAR**

Si aplica

**7.8. PREPARACION DE LA MUESTRA**

Si aplica

**7.9. PROCEDIMIENTO**

Seguir procedimiento descrito en referencia del método

**7.10. CALCULOS**

N/A

**8. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A EVALUAR**

Descripción detallada de las pruebas a realizar

**9. CRITERIOS DE ACEPTACION**

Resumen de los criterios del estudio y una declaración de aplicabilidad

**10. REFERENCIAS**

Literatura de referencia utilizada



**ANEXO N° 6:**

Protocolo de calibración utilizando materiales de referencia

## Calibración Lineal utilizando materiales de referencia<sup>(21)</sup>

### 1. Método Básico

1.1 **General** Este método se aplica para estimar y usar una función de calibración lineal cuando hay varios (más de dos) materiales de referencia disponibles. Lo que permite verificar la linealidad de la función de calibración del sistema.

### 1.2 Suposiciones

1.2.1 Se supone que no hay error en los valores aceptados de los materiales de referencia (ya que se tratan de materiales de comprobada trazabilidad). En la práctica, los valores aceptados de los materiales de referencia se citan con sus incertidumbres.

La suposición de que no hay error en los valores aceptados de los materiales de referencia puede considerarse válida si las incertidumbres son pequeñas en comparación con la magnitud de los errores en los valores medidos de estos (es decir si se mantienen dentro de los intervalos de tolerancia especificados).

1.2.2 Se supone que la función de calibración es lineal (este supuesto será examinado).

1.2.3 Se supone que las mediciones repetidas de un material de referencia dado son independientes y distribuidas normalmente, con una varianza denominada "varianza residual". La raíz cuadrada de la varianza residual se conoce como la desviación estándar residual.

1.2.4 Se supone que la desviación estándar residual es constante o proporcional al valor aceptado del material de referencia (se examinará esta suposición).

### 1.3 Experimento de calibración

1.3.1 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales deben ser las mismas que las condiciones normales de operación del sistema de medición; es decir, si, por ejemplo, más de un operador usa el equipo de medición, entonces debería haber más de un operador representado en el experimento de calibración.

1.3.2 Elección de los materiales de referencia

El rango de valores abarcados por los materiales de referencia seleccionados debe incluir (en la medida de lo posible) el rango de valores encontrados durante las condiciones normales de operación del sistema de medición.

La composición de los materiales de referencia seleccionados debe ser lo más cercana posible a la composición del material objetivo a medir.

Los valores de los materiales de referencia deben distribuirse aproximadamente equidistante en el rango de valores encontrados durante las condiciones normales de operación del sistema de medición.

1.3.3 Número de Materiales de referencia, N.

El número de materiales de referencia utilizados para evaluar la función de calibración debe ser de al menos 3.

Para una evaluación inicial de la función de calibración, se recomienda un número mayor que 3 (al menos 3 sobre cualquier subintervalo donde haya dudas sobre la linealidad de la función de calibración).

1.3.4 Número de réplicas, K

Cada material de referencia debe medirse al menos dos veces (se recomiendan tantas repeticiones como sea posible en la práctica).

El número de réplicas debe ser el mismo para todos los materiales de referencia.

El tiempo y las condiciones en que se toman las réplicas deben cubrir un rango tan amplio como sea necesario para asegurar que todas las condiciones de operación estén representadas.

#### **1.4 Estrategia para analizar los datos.**

##### **1.4.1 Graficar los datos para verificar**

- a) el estado de control del sistema de medición durante el experimento de calibración,
- b) el supuesto de linealidad, y
- c) la variabilidad de las mediciones en función de los valores aceptados de los materiales de referencia.

##### **1.4.2 Estimar la función de calibración lineal bajo el supuesto de una desviación estándar residual constante.**

##### **1.4.3 Graficar la función de calibración y los residuos.**

La gráfica de residuos es un fuerte indicador de desviación, ya sea del supuesto de linealidad o del supuesto de desviación estándar residual constante.

Si se cumple el supuesto de desviación estándar residual constante, se omite el paso 1.4.4 y se continúa con el paso 5.4.5. De lo contrario, ejecutar el paso 1.4.4.

##### **1.4.4 Estimar la función de calibración lineal bajo el supuesto de una desviación estándar residual proporcional, trazar la función de calibración y los residuos.**

##### **1.4.5 Evaluar la falta de ajuste de la función de calibración.**

Si la variabilidad debida a la falta de ajuste es grande en relación con la variabilidad debida a la replicación de las mediciones, se debe investigar los procedimientos seguidos durante el experimento de calibración y se debe volver a examinar el supuesto de linealidad de la función de calibración. Si el supuesto de linealidad no se cumple, entonces una alternativa es utilizar la técnica de "Bracketing" descrita en 5.3.

##### **1.4.6 Transformar futuros valores medidos con la función de calibración.**

#### **2. Los pasos del método básico.**

##### **2.1 Graficar los datos recolectados durante el experimento de calibración.**

Se muestra una gráfica de los valores medidos frente a los valores aceptados correspondientes de los materiales de referencia.

El propósito de estas cinco parcelas es ilustrar el tipo de información que se puede extraer de dichas parcelas. Un ejemplo completo se trata en la cláusula 8 con datos, gráficos y análisis.

El propósito principal de la gráfica que se muestra es detectar visualmente cualquier comportamiento inusual del sistema de medición durante el experimento de calibración e identificar posibles valores atípicos.

Si es posible, etiquetar el orden de los puntos de datos y buscar tendencias de tiempo obvias. Si algunos de los datos se consideran sospechosos, o si una tendencia temporal es obvia, entonces se realizará una investigación para descubrir las causas de las irregularidades.

Tan pronto como se eliminen las causas de las irregularidades, se debe repetir el experimento de calibración y se deben recopilar nuevos datos para establecer una función de calibración.

Si se encuentran las causas de uno o muy pocos valores atípicos, y si estas causas no afectan las mediciones restantes, se pueden eliminar los valores atípicos.

El experimento de calibración entonces se desequilibra; es decir, hay un número desigual de mediciones  $K_n$  en lugar de  $K$  para cada material de referencia.

La estimación de la función de calibración aún puede continuar con las fórmulas dadas en 2.2, 2.4 y 2.5.

También permite un diagnóstico temprano de la suposición de linealidad de la función de calibración, así como un primer vistazo al supuesto de desviación estándar residual constante.

La linealidad de la función de calibración se puede verificar visualizando una línea recta a través de los datos representados

La suposición de una desviación estándar residual constante se puede verificar al observar la extensión de los puntos en la Figura 8, para un material de referencia dado.

Si parece que esta dispersión aumenta con los valores aceptados de los materiales de referencia, entonces la suposición de una desviación estándar residual constante probablemente no sea correcta. En 6.3 se presenta un gráfico más sofisticado para verificar los supuestos de linealidad y de desviación estándar residual constante.

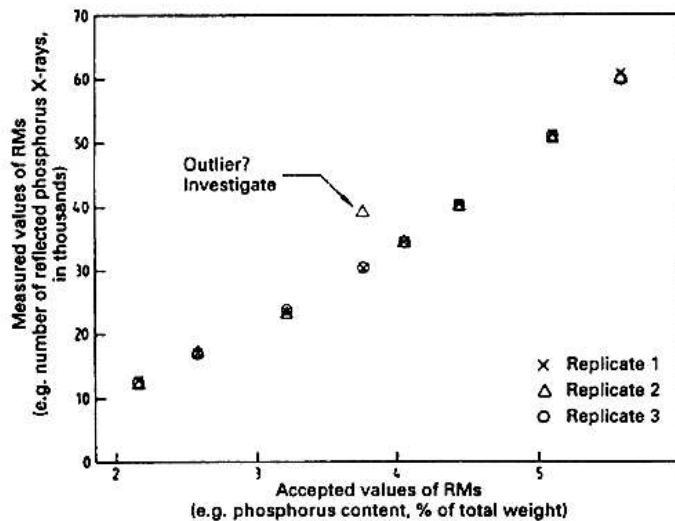


Figura N° 30: Diagrama esquemático de los datos obtenidos durante un experimento de calibración.

## 2.2 Estimación de la función de calibración lineal bajo el supuesto de una desviación estándar residual constante

### 2.3

#### 2.3.1 Modelo

El modelo captura los supuestos de linealidad de la función de calibración y de la desviación estándar residual constante:

$$y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 x_n + \varepsilon_{nk}$$

Dónde:

$X_n$  = es el valor aceptado del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia ( $n = 1, \dots, M$ );

$y_{nk}$  = es la medida  $k$  del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia ( $k = 1, \dots, K$ );

$\beta_0 + \beta_1 x_n$  = representa el valor esperado de las mediciones del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia;

$\varepsilon_{nk}$  = es la desviación entre  $y_{nk}$  y el valor esperado de la medición del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia (se supone que estas desviaciones son independientes y normalmente se distribuyen con media 0 y con varianza  $\sigma^2$ );

$\beta_0, \beta_1$  y  $\sigma^2 =$  son tres parámetros que deben estimarse a partir de los datos recopilados durante la calibración:

$\beta_0$  = es la intersección de la función de calibración,

$\beta_1$  = es su pendiente,

$\sigma^2$  = es una medida de la precisión del sistema de medición.

### 2.3.2 Estimaciones de los parámetros.

Las estimaciones de los parámetros  $\beta_0, \beta_1$  y  $\sigma^2$  se pueden obtener utilizando las fórmulas a continuación o ejecutando un paquete de software de regresión lineal con dos columnas de igual longitud como entrada, una para "y" y otra para "x".

Las estimaciones de los parámetros tienen un símbolo  $\hat{\phantom{x}}$  para diferenciarlos de los parámetros en sí mismos que son desconocidos.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \underline{x})(y_n - \underline{y})}{\sum_{n=1}^N (x_n - \underline{x})^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \underline{y} - \hat{\beta}_1 \underline{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{SSE}{(NK - 2)}$$

Dónde:

$$\underline{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n$$

$$y_n = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_{nk}$$

$$\underline{y} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_n$$

$$NK = N \times K$$

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_n$$

$$e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$$

$$SSE = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$$

2.4 Gráficos de la función de calibración y de los residuos, se recomiendan para probar las desviaciones de los supuestos incluidos en el modelo del numeral 2.2.

#### 2.4.1 Diagrama de la función de calibración

La función de calibración estimada se agrega.

El gráfico que se muestra permite principalmente verificar los cálculos dados en 6.2.2. También proporciona una verificación visual del supuesto de linealidad de la función de calibración.

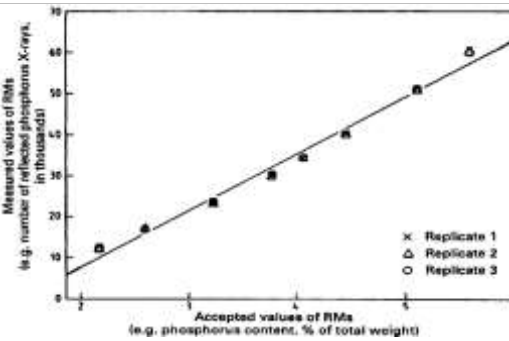


Figura N° 31: Diagrama esquemático de una curva de calibración

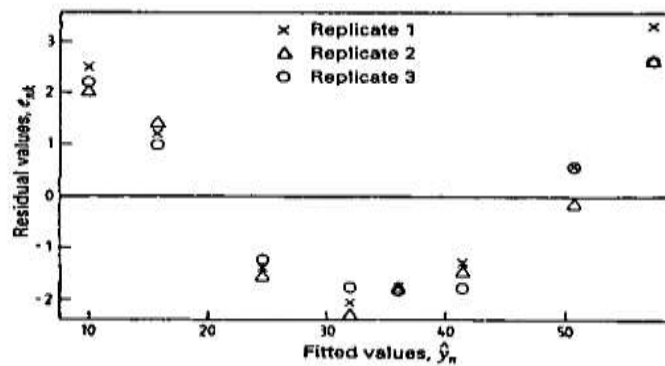


Figura N° 32: Diagrama esquemático de un gráfico de residuales vs. valores obtenidos

#### 2.4.2 Gráfico de los residuos frente a los valores ajustados

La gráfica de los residuos  $e_{nk}$  versus los valores ajustados  $\hat{y}_n$  es una herramienta para detectar la desviación de los dos supuestos de linealidad y de la constante de desviación estándar residual. Si estas dos suposiciones se mantienen, entonces la Figura 10 debería mostrar una gráfica de puntos distribuidos al azar centrados alrededor de cero.

La desviación del supuesto de linealidad se indica mediante un patrón sistemático entre los residuos y los valores ajustados (como es el caso en la Figura 10). La desviación de la suposición de una desviación estándar residual constante se indica mediante una dispersión en los datos, que aumenta o disminuye con los valores ajustados. La dispersión de los residuos para cualquier valor ajustado es casi constante en todo. Por lo tanto, la suposición de una desviación estándar residual constante es sostenible en esta situación.

Se ilustra la situación en la que el supuesto de una desviación estándar residual constante no es sostenible.

Si el supuesto de desviación estándar residual constante no se cumple, entonces los datos recopilados durante el experimento de calibración deben volver a analizarse. Un gráfico de la desviación estándar de las mediciones replicadas de un material de referencia contra el valor aceptado del mismo indicará si el supuesto de la desviación estándar residual proporcional es sostenible.

- a) Si el supuesto de desviación estándar residual proporcional parece mantenerse, entonces los datos pueden volver a analizarse de acuerdo con el paso 2.4.
- b) Si el supuesto de la desviación estándar residual proporcional no se cumple, pero existe un modelo que relaciona la desviación estándar residual con los valores aceptados de

los materiales de referencia (por ejemplo, proporcionalidad inversa), entonces se puede aplicar un enfoque similar al presentado en el paso 2.4.

Si el supuesto de linealidad no se cumple, entonces una alternativa es utilizar la técnica de bracketing (horquillado) descrita en 5.3.

Finalmente, probar los supuestos de Independencia y de normalidad de los valores nuevos está fuera del alcance de este procedimiento. Estos dos supuestos son cruciales para la validez del paso 2.5 y también pueden verificarse estudiando los residuos.

Por ejemplo, una gráfica de probabilidad normal de los residuos permite una verificación de la suposición de normalidad y una gráfica de los residuos frente al tiempo, permitiendo una verificación de la suposición de independencia de las mediciones.

## 2.5 Estimación de la función de calibración bajo el supuesto de una desviación estándar residual proporcional y el gráfico de la función de calibración y los residuos.

### 2.5.1 Modelo

Un modelo alternativo al dado en el paso 2.2.1 es uno en el que la función de calibración es lineal pero la desviación estándar residual aumenta con los valores aceptados de los materiales de referencia. Esto se captura en el modelo.

$$y_{nk} = y_0 + y_1 x_n + \eta_{nk}$$

Dónde:

$x_n$  = es el valor aceptado del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia ( $n = 1, \dots, M$ );

$y_{nk}$  = es la medida  $k$  del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia ( $k = 1 \dots, K$ );

$y_0 + y_1 x_n$  = representa el valor esperado de las mediciones del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia;

$\eta_{nk}$  = es la desviación entre  $y_{nk}$  y el valor esperado de la medición del  $n^{\text{esimo}}$  material de referencia (se supone que estas desviaciones son independientes y normalmente se distribuyen con media 0 y con una varianza proporcional a  $x_n^2$ ); es decir:

$$\text{var}(\eta_{nk}) = \text{var}(y_{nk}) = x_n^2 \tau^2$$

$y_0, y_1$  y  $\tau^2$  = son tres parámetros que deben estimarse a partir de los datos recopilados durante la calibración:

$y_0$  = es la intersección de la función de calibración,

$y_1$  = es su pendiente,

$\tau^2$  = es una medida de la precisión del sistema de medición.

Este modelo se puede transformar en un modelo equivalente al dado en 2.2.1; es decir, con errores presentando varianza constante. La transformación consiste en dividir por  $x_n$  ambos lados de la ecuación.

$$y_{nk} = y_0 + y_1 x_n + \eta_{nk}$$

Esto da:

$$\frac{y_{nk}}{x_n} = \frac{y_0}{x_n} + y_1 + \frac{\eta_{nk}}{x_n}$$

O su equivalente:

$$z_{nk} = y_1 + y_0 w_n + \varepsilon_{nk}$$

Dónde:

$$z_{nk} = y_{nk}/x_n$$

$$w_n = 1/x_n$$

$$\varepsilon_{nk} = \eta_{nk}/x_n$$

El nuevo modelo se puede analizar cómo en 6.2 después de hacer las sustituciones correctas de los términos.

### 2.5.2 Estimaciones de los parámetros.

Las estimaciones de los parámetros  $y_0$ ,  $y_1$  y  $\tau^2$  se pueden obtener usando la fórmula a continuación o ejecutando un paquete de software para regresión lineal ponderada, con tres columnas de igual longitud como entrada, una para  $y$ , una para  $x$ , y otra para las ponderaciones ( $=1/x^2$ ). Los mismos resultados también se pueden obtener utilizando un paquete de software de regresión lineal sin ponderaciones, pero con las dos columnas de entrada  $z$  y  $w$ .

$$\hat{y}_0 = \frac{\sum_{n=1}^N (w_n - \underline{w})(z_n - \underline{z})}{\sum_{n=1}^N (w_n - \underline{w})^2}$$

$$\hat{y}_1 = \frac{z - \hat{y}_0 \underline{w}}{WSSE}$$

$$\hat{\tau}^2 = \frac{WSSE}{(NK - 2)}$$

Dónde:

$$NK = N \times K$$

Aquí

$$z_{nk} = \frac{y_{nk}}{x_n}$$

$$w_n = \frac{1}{x_n}$$

$$\underline{w} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N w_n$$

$$y_n = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K y_{nk}$$

$$z_n = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K z_{nk}$$

$$\underline{z} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K z_n$$

$$\hat{z}_n = \hat{y}_0 - \hat{y}_1 w_n$$

$$u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$$

$$WSSE = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (u_{nk})^2$$

### 2.5.3 Gráfico de la función de calibración y residuos.

Como en 2.3, se recomiendan dos gráficos:

- una gráfica de la función de calibración estimada  $\hat{y} = \hat{y}_0 + \hat{y}_1 x$  con los datos;
- una gráfica de los residuos ponderados  $u_{nk}$  versus los valores ajustados ponderados  $\hat{z}_n$ .

## 2.6 Evaluación de la falta de ajuste de la función de calibración.

### 2.6.1 General



Una comparación entre la variabilidad debida a la falta de ajuste del modelo seleccionado en 6.2 o en 6.4 y la variabilidad del error puro que representa la incapacidad del sistema para repetir mediciones exactamente se lleva a cabo después de utilizar una tabla de análisis de varianza (ANOVA).

Tal comparación es posible porque las mediciones de cada material de referencia se han replicado. La selección del nivel de significación  $\alpha$  depende de aplicaciones particulares del usuario.

2.6.2 Modelo con desviación estándar residual constante (definida en 2.2)

2.6.2.1 La tabla ANOVA que se muestra como Tabla 1 se puede obtener usando las fórmulas a continuación o como respuesta de la mayoría de los paquetes de software de regresión lineal.

2.6.2.2 La variabilidad debida al error puro es estimada por  $(\hat{\sigma}_1^2)$ . Esta variabilidad es independiente del modelo ( $y = \beta_0 + \beta_1 x$ ) ajustado a los datos. La variabilidad debida a la falta de ajuste es estimada por  $(\hat{\sigma}_1^2)$ . Una prueba de la validez del modelo definido en 6.2.1 se realiza comparando  $\sigma_1^2/\sigma_p^2$  con  $F(1-\alpha)(N-2; NK-N)$  donde  $F_{(1-\alpha)}(N-2; NK-N)$  es el cuantil  $(1-\alpha)$  de la distribución F con  $N-2$  y  $NK-N$  grados de libertad.

- a. Si  $\sigma_1^2/\sigma_p^2$  no es mayor que  $F_{(1-\alpha)}(N-2; NK-N)$ , entonces no hay evidencia para rechazar el modelo lineal.
- b. Si  $\sigma_1^2/\sigma_p^2$  es mayor que  $F_{(1-\alpha)}(N-2; NK-N)$ , deben investigarse las causas potenciales de una gran variabilidad debido a la falta de ajuste en relación con la variabilidad del error puro.

Una causa común es la insuficiencia de la suposición lineal de la función de calibración. Otra causa posible puede ser las condiciones bajo las cuales se realizó el experimento de calibración (por ejemplo, las repeticiones pueden no haber sido repeticiones genuinas, sino simplemente repeticiones de la misma lectura).

Tabla N°17: Análisis de varianza para comparar la falta de ajuste y el error puro bajo el supuesto de desviación estándar residual constante.

Fuente	Grados de Libertad, GL	Suma de cuadrados, SS	SS/GL	Razón F
Función de calibración:	1	$SSR = SST - SSE$	$\hat{\sigma}^2 = \frac{SSE}{NK - 2}$	$\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$
Residual	$NK-2$	$SSE$	$\hat{\sigma}_1^2 = \frac{SSE - SSP}{N - 2}$	
Falta de ajuste	$N-2$	$SSE - SSP$	$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{SSP}{NK - N}$	
Error puro	$NK-N$	$SSP$		
Total	$NK-1$	$SST$		

$$SST = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (y_{nk} - \hat{y})^2$$

$$SSP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (y_{nk} - y_n)^2$$

SSE está definido en el numeral 6.2.2

2.6.3 Modelo con desviación estándar residual proporcional (definida en 2.4)

2.6.4 Si se usó el modelo con desviación estándar residual proporcional, entonces la tabla ANOVA se construye como se muestra.

2.6.5 La misma prueba, interpretación, conclusiones y comentarios se aplican tanto a  $\hat{t}_1^2/\hat{t}_p^2$  como a  $\hat{\sigma}_1^2/\hat{\sigma}_p^2$  según lo descrito en 2.5.2.2.

## 2.7 Transformación de futuros valores medidos con la función de calibración.

Una vez que se haya realizado un experimento de calibración, los valores medidos de nuevas cantidades desconocidas (en oposición a los estándares que tienen valores conocidos o aceptados) se transformarán a través de la función de calibración. Transformar estos valores medidos dará como resultado un valor único  $x_0^*$  que estima el valor verdadero de la cantidad desconocida.

La transformación depende de la suposición realizada con respecto a la varianza residual y se implementa de la siguiente manera.

Una nueva cantidad desconocida se mide  $p$  veces, resultando en  $p$  mediciones  $y_{01}, y_{02}, \dots, y_{0p}$ . La media de estas  $p$  medidas se obtiene según la ecuación:

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p y_{0k}$$

Si  $p=1$  entonces  $\bar{y}_0 = y_{01}$

a. Si se seleccionó el modelo con una desviación estándar residual constante, entonces

$$x_0^* = \frac{y_0 - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1}$$

b. Si se seleccionó el modelo con desviación estándar residual proporcional, entonces

$$x_0^* = \frac{y_0 - \hat{\gamma}_0}{\hat{\gamma}_1}$$

Un método de control que permite la derivación de intervalos de confianza basados en la variabilidad observada en el monitoreo de algunos materiales de referencia durante un período de tiempo.

Tabla N° 18: Análisis de varianza para comparar la falta de ajuste y el error puro bajo el supuesto de una desviación estándar residual proporcional.

Fuente	Grados de Libertad, GL	Suma de cuadrados, SS	SS/GL	Razón F
Función de calibración:	1	$WSSR = WSST - WSSE$	$\hat{\sigma}^2 = \frac{SSE}{NK - 2}$	$\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$
Residual	$NK - 2$	$WSSE$	$\hat{\sigma}_1^2 = \frac{SSE - SSP}{N - 2}$	
Falta de ajuste	$N - 2$	$WSSE - WSSP$		
Error puro	$NK - N$	$WSSP$	$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{SSP}{NK - N}$	
Total	$NK - 1$	$WSST$		

$$WSST = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - \hat{z})^2$$

$$WSSP = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - z_n)^2$$

SSE está definido en el numeral 6.4.2

### 3. Métodos de control

#### 3.1 General

Cuando la función de calibración se va a utilizar durante un período de tiempo prolongado, es deseable implementar un método de control para verificar la validez de la curva de calibración, así como para identificar y, posteriormente, eliminar las fuentes de variación no deseadas. El método de control monitorea regularmente el sistema de medición para detectar rápidamente cuando el sistema se comporta de forma errática o se desplaza, lo que potencialmente hace que la función de calibración sea inútil o hasta perjudicial.

La detección se logra al monitorear los valores medidos (después de las transformaciones por la función de calibración) de un conjunto de “m” materiales de referencia con una técnica de gráficos de control. Este enfoque es una extensión de los cuadros de control tradicionales descritos en las normas ISO 7870 e ISO 8258.

El cuadro de control se establece primero a partir de los datos recopilados durante el experimento de calibración y se utiliza para decidir si la función de calibración debe volver a estimarse. También se utiliza para estimar la incertidumbre en las mediciones después de que se hayan transformado con la función de calibración.

#### 3.2 Cálculo de los límites de control superior e inferior.

##### 3.2.1 Modelo con desviación estándar residual constante

- Calcular el límite de control superior  $U_d$  y el límite de control inferior  $L_d$  con las formulas:

$$U_d = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}} t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$$

$$L_d = -\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}} t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$$

Donde:

$\hat{\sigma}$ =	Es la raíz cuadrada de la estimación $\sigma^2$ obtenida del experimento de calibración (ver 6.2.2);
$NK - 2 =$	Es el número de grados de libertad asociados con la estimación de $\sigma^2$ (ver 2.5);
$\hat{\beta}_1 =$	Es la estimación de $b_1$ obtenida del experimento de calibración (ver 2.2.2);
$\alpha =$	es el nivel de significación seleccionado para el gráfico de control;
$t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$	es el $(1 - \zeta/2)$ -cuantil de la distribución t con $NK - 2$ grados de libertad; es decir:
	$P [t > t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)] = \zeta/2$
$\zeta =$	es el nivel de significación asociado con cada material de referencia individual y con los límites $U_d$ y $L_d$ , de tal manera que se obtiene la significación general de $\alpha$ para todas las mediciones de " $m$ " materiales de referencia simultáneamente; Se $\zeta$ obtiene (para valores pequeños de $\alpha$ ) como:
	$\zeta = 1 - \exp\left(\frac{\ln(1-\alpha)}{m}\right)$
	b. Graficar los límites $U_d$ y $L_d$ en la Carta de control.
3.2.2	Modelo con desviación estándar residual proporcional
	a. Calcule el límite de control superior $U_c$ y el límite de control inferior $L_c$ como
	$U_c = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$
	$L_c = -\frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$
	Dónde:
$\hat{\tau}$ =	Es la raíz cuadrada de la estimación $\tau^2$ obtenida del experimento de calibración (ver 2.4.2);
$NK - 2 =$	es el número de grados de libertad asociados con la estimación de $\tau^2$ (ver 2.5);
$\hat{\gamma}_1 =$	Es la estimación de $\gamma_1$ obtenida del experimento de calibración (ver 2.4.2). $\alpha$ , $t_{(1-\zeta/2)}(NK - 2)$ y $\zeta$ son como se definen en 3.2.1 a).
	b. Graficar los límites $U_c$ y $L_c$ en la carta de control.
<b>3.3</b>	<b>Recopilación y Grafica de los datos.</b>
3.3.1	Seleccionar un número " $m$ " materiales de referencia de modo que sus valores aceptados cubran el rango de valores encontrados en condiciones normales de operación del sistema de medición. Se necesita un mínimo de dos materiales de referencia, aunque se recomiendan tres materiales de referencia. Es preferible, pero no obligatorio, utilizar materiales de referencia que sean diferentes de los utilizados durante el experimento de calibración.
3.3.2	De forma regular (por ejemplo, una vez al día o una vez por turno), realizar una medición en cada uno de estos " $m$ " materiales de referencia.
3.3.3	Obtener los valores transformados de cada uno de estos " $m$ " materiales de referencia (ver 2.6). Estos valores transformados se refieren a $x_i^*$ para $i = 1, \dots, m$ .
3.3.4	Calcular las diferencias $d_i$ entre los valores transformados $x_i^*$ y los valores aceptados de estos materiales de referencia, $x_i$ , como:
	$d_i = x_i^* - x_i$

3.3.5 Si el modelo de calibración supone una desviación estándar residual constante, permitir que las diferencias  $d_i$  se designen como valores de control.

Si el modelo de calibración supone una desviación estándar residual proporcional, normalizar las diferencias  $d_i$  dividiéndolas por  $x_i$ . Permitir que los valores resultantes  $c_i$  sean denominados valores de control, donde:

$$c_i = \frac{x_i^* - x_i}{x_i}$$

3.3.6 Grafique los valores de control apropiados ( $d_i$  o  $c_i$ ) en comparación con el momento en que se miden los “ $m$ ” materiales de referencia en el gráfico de control. Ilustra un gráfico de control para el modelo de desviación estándar residual constante. Se puede dibujar un gráfico de control similar para el modelo de desviación estándar residual proporcional

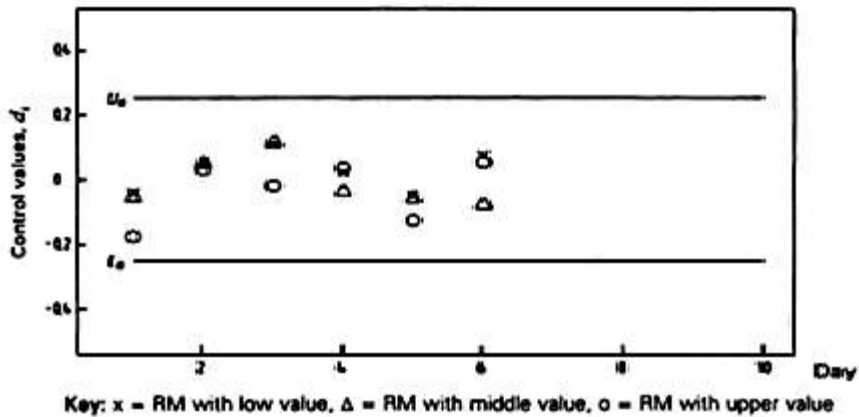


Figura N° 33: Diagrama esquemático de una carta de control para validar la curva de calibración asumiendo de una desviación residual constante.

### 3.4 Decisión sobre el estado del sistema.

Si uno o más valores de  $d_i$  quedan fuera de los límites de control  $U_d$  y  $L_d$  para el modelo con una desviación estándar residual constante, el sistema se declara fuera de control en ese momento. Los “ $m$ ” materiales de referencia deben volver a medirse. Si al menos una de las nuevas mediciones de los “ $m$ ” materiales de referencia aún está fuera de los límites, se realizará una investigación en este punto para determinar la causa del problema.

Dependiendo de la naturaleza del problema, es posible que la función de calibración deba volver a estimarse a partir de un nuevo experimento de calibración.

Se llega a las mismas conclusiones para el modelo con una desviación estándar residual proporcional, al comparar los valores  $c_i$  con los límites  $U_c$  y  $L_c$ .

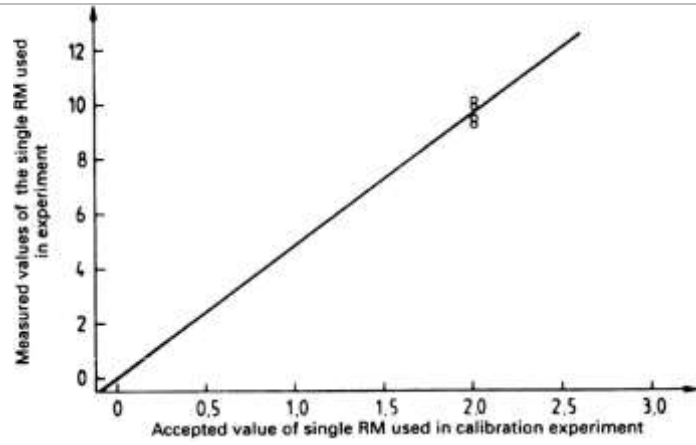


Figura N° 34: Diagrama esquemático de los datos en un experimento de calibración de un solo punto

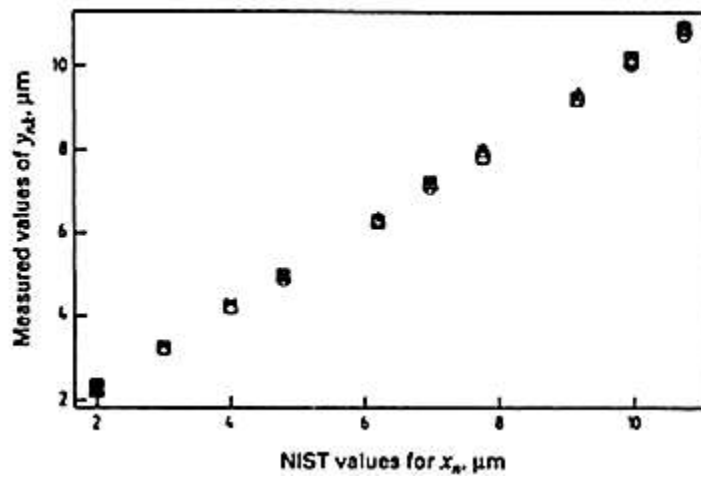


Figura N° 35: Recolección de datos durante el experimento de calibración para una línea espaciada

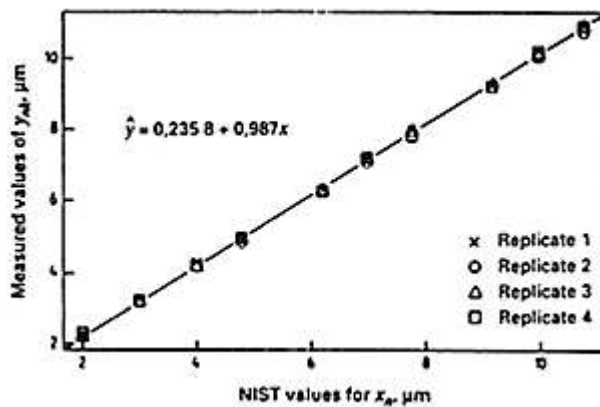


Figura N° 36: La curva de calibración de línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual constante

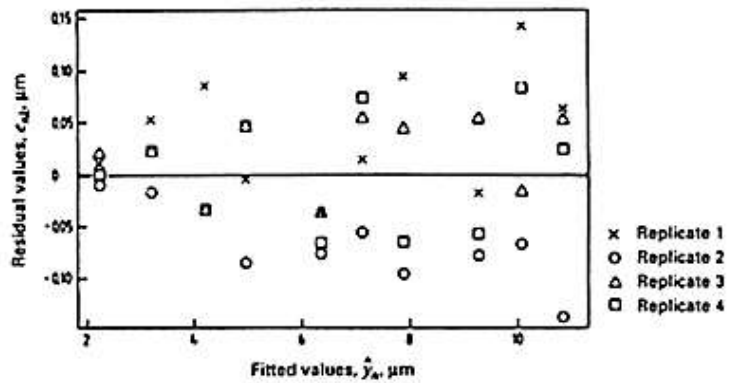


Figura N° 37: Grafica de residuales vs. valores obtenidos por línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual constante

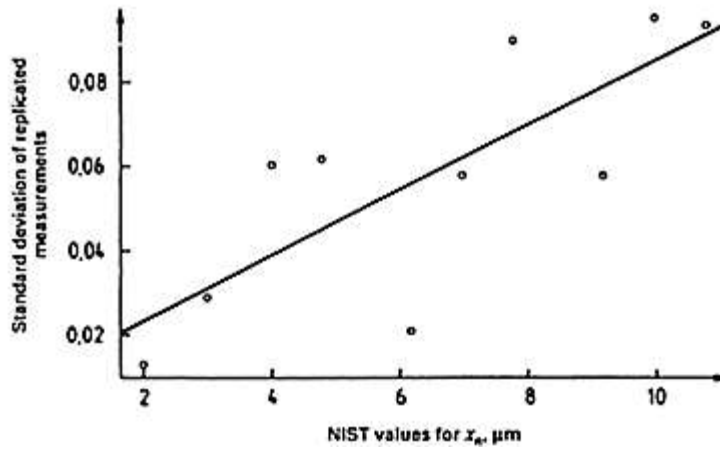


Figura N° 38. Desviación estándar de mediciones de replicados por línea espaciada vs. valores NIST

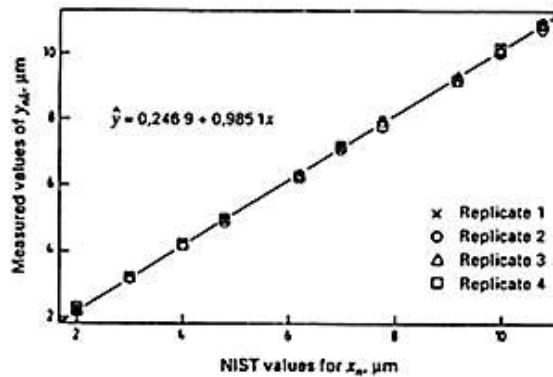


Figura N° 39: curva de calibración por línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual proporcional

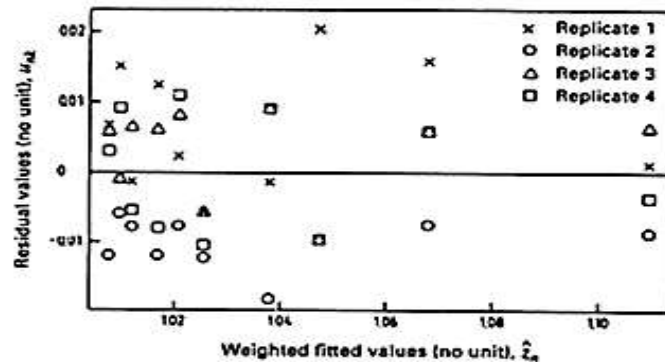


Figura N° 40: Ponderación de residuales vrs. ponderación de valores obtenidos por línea espaciada asumiendo desviación estándar residual proporcional

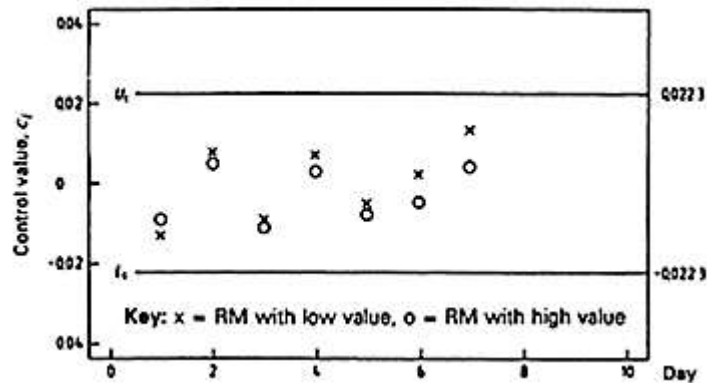


Figura N° 41: Carta de control para validar la curva de calibración para línea espaciada asumiendo una desviación estándar residual proporcional

#### 4. Técnica de Braketing.

##### 4.1 General

Este método es útil cuando existe alguna duda sobre la linealidad de la función de calibración en todo el rango de valores encontrados durante las operaciones normales del sistema de medición. Este método también es útil cuando existe alguna preocupación sobre la estabilidad del proceso de medición.

El principio del método consiste en reducir tanto como sea posible el intervalo durante el cual se asume la linealidad de la función de calibración.

Esto lleva a rodear lo más estrechamente posible (o poner en paréntesis) el valor de la cantidad desconocida por dos valores de materiales de referencia (RM).

Debido a la estrecha cercanía de cada cantidad desconocida por los materiales de referencia, y debido al corto período de tiempo necesario para este procedimiento (tiempo para medir la cantidad desconocida y las dos RM), la técnica de Braketing generalmente



proporciona una mayor precisión en la determinación del valor transformado de una cantidad desconocida.

La cantidad desconocida y los dos materiales de referencia se miden juntos.

El valor de la cantidad desconocida se estima directamente, sobre la base de una interpolación lineal entre los valores de los dos.

#### 4.2 Suposiciones

Debido a que solo se utilizan dos materiales de referencia, la técnica de Braketing no permite verificar ninguno de los siguientes supuestos:

- a. que no hay error en los valores aceptados de los materiales de referencia;
- b. que la función de calibración entre los dos es lineal;
- c. Que la desviación estándar residual es constante.

#### 4.3 Experimento de Braketing

- a. Condiciones experimentales: las condiciones experimentales deben ser tales que la variabilidad entre las mediciones de los mismos materiales de referencia sea lo más pequeña posible.
- b. Elección de los materiales de referencia: el rango de valores abarcados por los dos materiales debe ser lo más pequeño posible e incluir el valor de la cantidad desconocida que se medirá.
- c. Número de materiales de referencia: se utilizan dos para cada cantidad desconocida.

#### 4.4 Número de réplicas: tanto los materiales de referencia como la cantidad desconocida deben medirse al menos dos veces.

### ANEXO N° 7

Ejemplo de Carta de control vacía para el registro de resultados de las verificaciones del material de referencia 445-1

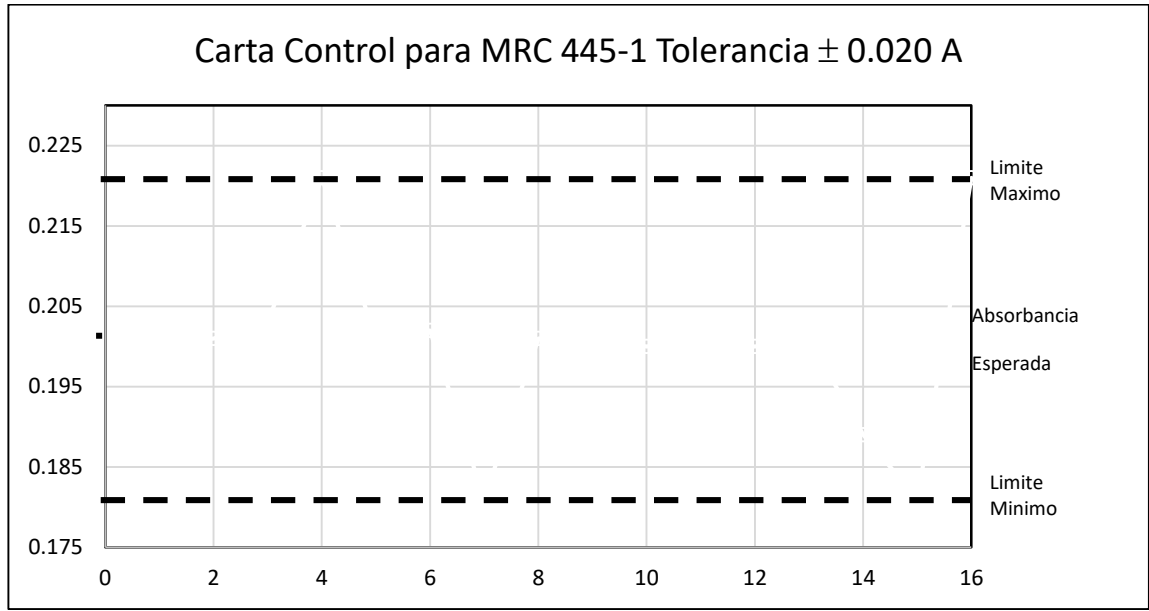


Figura N° 42: Esquema para el registro de los datos resultantes de un experimento de verificación para el material de referencia 1

## **ANEXO N° 8**

Análisis de regresión realizado a 445, 525 y 690 nm utilizando el kit Spectroquant PhotoCheck como MRC.

Tabla N° 19: Análisis de regresión realizado a 445, 525 y 690 nm utilizando el kit Spectroquant PhotoCheck como MRC.

**Análisis de Regresión a 445 nm:**

A Experimental VRS A (MRC)  
 La ecuación de regresión es: A Experimental = - 0.00869 + 1.00 A (MRC)

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0.008687	0.001040	-8.35	0.000
A (MRC)	1.00372	0.00110	914.46	0.000

S = 0.00757412      R<sup>2</sup> = 100.0%      R<sup>2</sup>(adj) = 100.0%

**Análisis de Varianza**

Fuente	DF	SS	MS	F	P
Regresión	1	47.973	47.973	836243.90	0.000
Error Residual	190	0.011	0.000		
Total	191	47.984			

Obs	A (MRC)	A Experimental	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	0.20	0.18700	0.19306	0.00086	-0.00606	-0.81
2	0.20	0.19200	0.19306	0.00086	-0.00106	-0.14
3	0.20	0.18500	0.19306	0.00086	-0.00806	-1.07
4	0.20	0.18800	0.19306	0.00086	-0.00506	-0.67
5	0.20	0.18900	0.19306	0.00086	-0.00406	-0.54
6	0.20	0.19400	0.19306	0.00086	0.00094	0.12
7	0.20	0.19000	0.19306	0.00086	-0.00306	-0.41
8	0.20	0.19300	0.19306	0.00086	-0.00006	-0.01
9	0.20	0.19200	0.19306	0.00086	-0.00106	-0.14
10	0.20	0.19600	0.19306	0.00086	0.00294	0.39
11	0.20	0.19500	0.19306	0.00086	0.00194	0.26
12	0.20	0.19400	0.19306	0.00086	0.00094	0.12
13	0.20	0.19100	0.19306	0.00086	-0.00206	-0.27
14	0.20	0.19500	0.19306	0.00086	0.00194	0.26
15	0.20	0.19400	0.19306	0.00086	0.00094	0.12
16	0.20	0.19600	0.19306	0.00086	0.00294	0.39
17	0.20	0.19300	0.19306	0.00086	-0.00006	-0.01
18	0.20	0.19500	0.19306	0.00086	0.00194	0.26
19	0.20	0.19400	0.19306	0.00086	0.00094	0.12
20	0.20	0.19400	0.19306	0.00086	0.00094	0.12
21	0.20	0.18900	0.19306	0.00086	-0.00406	-0.54
22	0.20	0.19000	0.19306	0.00086	-0.00306	-0.41
23	0.20	0.18700	0.19306	0.00086	-0.00606	-0.81
24	0.20	0.19000	0.19306	0.00086	-0.00306	-0.41
25	0.20	0.18300	0.19306	0.00086	-0.01006	-1.34
26	0.20	0.18500	0.19306	0.00086	-0.00806	-1.07
27	0.20	0.18600	0.19306	0.00086	-0.00706	-0.94
28	0.20	0.18700	0.19306	0.00086	-0.00606	-0.81
29	0.20	0.19000	0.19306	0.00086	-0.00306	-0.41
30	0.20	0.21200	0.19306	0.00086	0.01894	2.52R
31	0.20	0.18600	0.19306	0.00086	-0.00706	-0.94

Tabla N° 19: Continuación

32	0.20	0.19500	0.19306	0.00086	0.00194	0.26
33	0.20	0.18100	0.19306	0.00086	-0.01206	-1.60
34	0.20	0.18200	0.19306	0.00086	-0.01106	-1.47
35	0.20	0.18600	0.19306	0.00086	-0.00706	-0.94
36	0.20	0.18700	0.19306	0.00086	-0.00606	-0.81
37	0.20	0.18000	0.19306	0.00086	-0.01306	-1.74
38	0.20	0.18100	0.19306	0.00086	-0.01206	-1.60
39	0.20	0.18500	0.19306	0.00086	-0.00806	-1.07
40	0.20	0.18800	0.19306	0.00086	-0.00506	-0.67
41	0.20	0.19900	0.19306	0.00086	0.00594	0.79
42	0.20	0.20500	0.19306	0.00086	0.01194	1.59
43	0.20	0.20000	0.19306	0.00086	0.00694	0.92
44	0.20	0.20300	0.19306	0.00086	0.00994	1.32
45	0.20	0.20000	0.19306	0.00086	0.00694	0.92
46	0.20	0.20400	0.19306	0.00086	0.01094	1.45
47	0.20	0.20400	0.19306	0.00086	0.01094	1.45
48	0.20	0.20800	0.19306	0.00086	0.01494	1.99
49	0.51	0.49700	0.49920	0.00064	-0.00220	-0.29
50	0.51	0.49700	0.49920	0.00064	-0.00220	-0.29
51	0.51	0.49600	0.49920	0.00064	-0.00320	-0.42
52	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
53	0.51	0.50000	0.49920	0.00064	0.00080	0.11
54	0.51	0.50000	0.49920	0.00064	0.00080	0.11
55	0.51	0.50100	0.49920	0.00064	0.00180	0.24
56	0.51	0.49900	0.49920	0.00064	-0.00020	-0.03
57	0.51	0.50400	0.49920	0.00064	0.00480	0.64
58	0.51	0.50100	0.49920	0.00064	0.00180	0.24
59	0.51	0.50300	0.49920	0.00064	0.00380	0.50
60	0.51	0.50000	0.49920	0.00064	0.00080	0.11
61	0.51	0.50100	0.49920	0.00064	0.00180	0.24
62	0.51	0.50100	0.49920	0.00064	0.00180	0.24
63	0.51	0.50300	0.49920	0.00064	0.00380	0.50
64	0.51	0.50200	0.49920	0.00064	0.00280	0.37
65	0.51	0.50300	0.49920	0.00064	0.00380	0.50
66	0.51	0.50200	0.49920	0.00064	0.00280	0.37
67	0.51	0.50300	0.49920	0.00064	0.00380	0.50
68	0.51	0.50200	0.49920	0.00064	0.00280	0.37
69	0.51	0.48900	0.49920	0.00064	-0.01020	-1.35
70	0.51	0.48900	0.49920	0.00064	-0.01020	-1.35
71	0.51	0.49600	0.49920	0.00064	-0.00320	-0.42
72	0.51	0.49700	0.49920	0.00064	-0.00220	-0.29
73	0.51	0.49300	0.49920	0.00064	-0.00620	-0.82
74	0.51	0.49300	0.49920	0.00064	-0.00620	-0.82
75	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
76	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
77	0.51	0.50100	0.49920	0.00064	0.00180	0.24
78	0.51	0.50500	0.49920	0.00064	0.00580	0.77
79	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
80	0.51	0.49900	0.49920	0.00064	-0.00020	-0.03
81	0.51	0.48200	0.49920	0.00064	-0.01720	-2.28R

Tabla N° 19: Continuación

82	0.51	0.48400	0.49920	0.00064	-0.01520	-2.01R
83	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
84	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
85	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
86	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
87	0.51	0.49600	0.49920	0.00064	-0.00320	-0.42
88	0.51	0.49500	0.49920	0.00064	-0.00420	-0.56
89	0.51	0.50800	0.49920	0.00064	0.00880	1.17
90	0.51	0.51300	0.49920	0.00064	0.01380	1.83
91	0.51	0.51200	0.49920	0.00064	0.01280	1.70
92	0.51	0.51400	0.49920	0.00064	0.01480	1.96
93	0.51	0.51300	0.49920	0.00064	0.01380	1.83
94	0.51	0.51200	0.49920	0.00064	0.01280	1.70
95	0.51	0.51500	0.49920	0.00064	0.01580	2.09R
96	0.51	0.51600	0.49920	0.00064	0.01680	2.23R
97	1.01	1.00000	1.00206	0.00059	-0.00206	-0.27
98	1.01	1.00400	1.00206	0.00059	0.00194	0.26
99	1.01	0.99900	1.00206	0.00059	-0.00306	-0.41
100	1.01	0.99500	1.00206	0.00059	-0.00706	-0.94
101	1.01	1.00300	1.00206	0.00059	0.00094	0.12
102	1.01	1.00100	1.00206	0.00059	-0.00106	-0.14
103	1.01	1.00300	1.00206	0.00059	0.00094	0.12
104	1.01	0.99800	1.00206	0.00059	-0.00406	-0.54
105	1.01	1.00600	1.00206	0.00059	0.00394	0.52
106	1.01	1.00300	1.00206	0.00059	0.00094	0.12
107	1.01	1.00500	1.00206	0.00059	0.00294	0.39
108	1.01	1.00200	1.00206	0.00059	-0.00006	-0.01
109	1.01	1.00500	1.00206	0.00059	0.00294	0.39
110	1.01	1.00300	1.00206	0.00059	0.00094	0.12
111	1.01	1.00700	1.00206	0.00059	0.00494	0.65
112	1.01	1.00500	1.00206	0.00059	0.00294	0.39
113	1.01	1.00600	1.00206	0.00059	0.00394	0.52
114	1.01	1.00400	1.00206	0.00059	0.00194	0.26
115	1.01	1.00600	1.00206	0.00059	0.00394	0.52
116	1.01	1.00300	1.00206	0.00059	0.00094	0.12
117	1.01	1.00100	1.00206	0.00059	-0.00106	-0.14
118	1.01	1.00000	1.00206	0.00059	-0.00206	-0.27
119	1.01	1.00000	1.00206	0.00059	-0.00206	-0.27
120	1.01	0.99900	1.00206	0.00059	-0.00306	-0.41
121	1.01	0.99500	1.00206	0.00059	-0.00706	-0.94
122	1.01	0.99500	1.00206	0.00059	-0.00706	-0.94
123	1.01	0.99800	1.00206	0.00059	-0.00406	-0.54
124	1.01	0.99700	1.00206	0.00059	-0.00506	-0.67
125	1.01	1.00400	1.00206	0.00059	0.00194	0.26
126	1.01	1.00800	1.00206	0.00059	0.00594	0.79
127	1.01	1.00200	1.00206	0.00059	-0.00006	-0.01
128	1.01	1.01000	1.00206	0.00059	0.00794	1.05
129	1.01	0.99000	1.00206	0.00059	-0.01206	-1.60
130	1.01	0.98900	1.00206	0.00059	-0.01306	-1.73
131	1.01	0.99800	1.00206	0.00059	-0.00406	-0.54

Tabla N° 19: Continuación

132	1.01	0.99700	1.00206	0.00059	-0.00506	-0.67
133	1.01	0.99800	1.00206	0.00059	-0.00406	-0.54
134	1.01	0.99700	1.00206	0.00059	-0.00506	-0.67
135	1.01	0.99900	1.00206	0.00059	-0.00306	-0.41
136	1.01	0.99500	1.00206	0.00059	-0.00706	-0.94
137	1.01	1.01300	1.00206	0.00059	0.01094	1.45
138	1.01	1.02000	1.00206	0.00059	0.01794	2.38R
139	1.01	1.01400	1.00206	0.00059	0.01194	1.58
140	1.01	1.01100	1.00206	0.00059	0.00894	1.18
141	1.01	1.01300	1.00206	0.00059	0.01094	1.45
142	1.01	1.01300	1.00206	0.00059	0.01094	1.45
143	1.01	1.02000	1.00206	0.00059	0.01794	2.38R
144	1.01	1.01600	1.00206	0.00059	0.01394	1.85
145	1.51	1.49500	1.50693	0.00095	-0.01193	-1.59
146	1.51	1.50800	1.50693	0.00095	0.00107	0.14
147	1.51	1.49500	1.50693	0.00095	-0.01193	-1.59
148	1.51	1.50800	1.50693	0.00095	0.00107	0.14
149	1.51	1.49600	1.50693	0.00095	-0.01093	-1.45
150	1.51	1.51100	1.50693	0.00095	0.00407	0.54
151	1.51	1.49700	1.50693	0.00095	-0.00993	-1.32
152	1.51	1.50900	1.50693	0.00095	0.00207	0.28
153	1.51	1.50200	1.50693	0.00095	-0.00493	-0.66
154	1.51	1.51200	1.50693	0.00095	0.00507	0.67
155	1.51	1.51000	1.50693	0.00095	0.00307	0.41
156	1.51	1.50900	1.50693	0.00095	0.00207	0.28
157	1.51	1.50000	1.50693	0.00095	-0.00693	-0.92
158	1.51	1.51200	1.50693	0.00095	0.00507	0.67
159	1.51	1.50400	1.50693	0.00095	-0.00293	-0.39
160	1.51	1.51500	1.50693	0.00095	0.00807	1.07
161	1.51	1.50300	1.50693	0.00095	-0.00393	-0.52
162	1.51	1.51300	1.50693	0.00095	0.00607	0.81
163	1.51	1.50300	1.50693	0.00095	-0.00393	-0.52
164	1.51	1.51200	1.50693	0.00095	0.00507	0.67
165	1.51	1.50000	1.50693	0.00095	-0.00693	-0.92
166	1.51	1.50100	1.50693	0.00095	-0.00593	-0.79
167	1.51	1.49700	1.50693	0.00095	-0.00993	-1.32
168	1.51	1.50800	1.50693	0.00095	0.00107	0.14
169	1.51	1.49400	1.50693	0.00095	-0.01293	-1.72
170	1.51	1.50400	1.50693	0.00095	-0.00293	-0.39
171	1.51	1.49700	1.50693	0.00095	-0.00993	-1.32
172	1.51	1.50700	1.50693	0.00095	0.00007	0.01
173	1.51	1.50200	1.50693	0.00095	-0.00493	-0.66
174	1.51	1.51600	1.50693	0.00095	0.00907	1.21
175	1.51	1.49800	1.50693	0.00095	-0.00893	-1.19
176	1.51	1.50900	1.50693	0.00095	0.00207	0.28
177	1.51	1.49200	1.50693	0.00095	-0.01493	-1.99
178	1.51	1.49800	1.50693	0.00095	-0.00893	-1.19
179	1.51	1.49700	1.50693	0.00095	-0.00993	-1.32
180	1.51	1.50700	1.50693	0.00095	0.00007	0.01
181	1.51	1.49700	1.50693	0.00095	-0.00993	-1.32

Tabla N° 19: Continuación

182	1.51	1.50700	1.50693	0.00095	0.00007	0.01
183	1.51	1.49500	1.50693	0.00095	-0.01193	-1.59
184	1.51	1.50800	1.50693	0.00095	0.00107	0.14
185	1.51	1.51000	1.50693	0.00095	0.00307	0.41
186	1.51	1.51800	1.50693	0.00095	0.01107	1.47
187	1.51	1.51300	1.50693	0.00095	0.00607	0.81
188	1.51	1.52200	1.50693	0.00095	0.01507	2.01R
189	1.51	1.51600	1.50693	0.00095	0.00907	1.21
190	1.51	1.52100	1.50693	0.00095	0.01407	1.87
191	1.51	1.51800	1.50693	0.00095	0.01107	1.47
192	1.51	1.52700	1.50693	0.00095	0.02007	2.67R

R denota una observación con un gran residuo estandarizado.

**Análisis de Regresión: Para 525 nm**

A Experimental VRS A (MRC)

La ecuación de regresión es:  $A_{\text{Experimental}} = -0.00427 + 0.997 A_{\text{(MRC)}}$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	-0.0042661	0.0006589	-6.47	0.000
A (MRC)	0.996623	0.000704	1414.99	0.000

S = 0.00480167      R<sup>2</sup> = 100.0%      R<sup>2</sup>(adj) = 100.0%

**Análisis de Varianza**

Fuente	DF	SS	MS	F	P
Regresión	1	46.163	46.163	2002206.90	0.000
Error Residual	190	0.004	0.000		
Total	191	46.167			

Obs	A (MRC)	A Experimental	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
2	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
3	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
4	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
5	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
6	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
7	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
8	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
9	0.20	0.19500	0.19506	0.00054	-0.00006	-0.01
10	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
11	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
12	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
13	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
14	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
15	0.20	0.19300	0.19506	0.00054	-0.00206	-0.43
16	0.20	0.19300	0.19506	0.00054	-0.00206	-0.43
17	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
18	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
19	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
20	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64



Tabla N° 19: Continuación

21	0.20	0.19500	0.19506	0.00054	-0.00006	-0.01
22	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
23	0.20	0.19300	0.19506	0.00054	-0.00206	-0.43
24	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
25	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
26	0.20	0.19100	0.19506	0.00054	-0.00406	-0.85
27	0.20	0.19500	0.19506	0.00054	-0.00006	-0.01
28	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
29	0.20	0.19600	0.19506	0.00054	0.00094	0.20
30	0.20	0.19900	0.19506	0.00054	0.00394	0.83
31	0.20	0.19600	0.19506	0.00054	0.00094	0.20
32	0.20	0.19900	0.19506	0.00054	0.00394	0.83
33	0.20	0.19300	0.19506	0.00054	-0.00206	-0.43
34	0.20	0.19800	0.19506	0.00054	0.00294	0.62
35	0.20	0.19500	0.19506	0.00054	-0.00006	-0.01
36	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
37	0.20	0.19500	0.19506	0.00054	-0.00006	-0.01
38	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
39	0.20	0.19400	0.19506	0.00054	-0.00106	-0.22
40	0.20	0.19200	0.19506	0.00054	-0.00306	-0.64
41	0.20	0.20100	0.19506	0.00054	0.00594	1.25
42	0.20	0.20000	0.19506	0.00054	0.00494	1.04
43	0.20	0.20200	0.19506	0.00054	0.00694	1.46
44	0.20	0.20100	0.19506	0.00054	0.00594	1.25
45	0.20	0.20300	0.19506	0.00054	0.00794	1.66
46	0.20	0.20100	0.19506	0.00054	0.00594	1.25
47	0.20	0.20000	0.19506	0.00054	0.00494	1.04
48	0.20	0.20000	0.19506	0.00054	0.00494	1.04
49	0.50	0.49000	0.48906	0.00041	0.00094	0.20
50	0.50	0.49300	0.48906	0.00041	0.00394	0.82
51	0.50	0.49000	0.48906	0.00041	0.00094	0.20
52	0.50	0.49000	0.48906	0.00041	0.00094	0.20
53	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
54	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
55	0.50	0.48500	0.48906	0.00041	-0.00406	-0.85
56	0.50	0.48500	0.48906	0.00041	-0.00406	-0.85
57	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
58	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
59	0.50	0.48900	0.48906	0.00041	-0.00006	-0.01
60	0.50	0.48800	0.48906	0.00041	-0.00106	-0.22
61	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
62	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
63	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
64	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
65	0.50	0.48500	0.48906	0.00041	-0.00406	-0.85
66	0.50	0.48500	0.48906	0.00041	-0.00406	-0.85
67	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
68	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
69	0.50	0.48900	0.48906	0.00041	-0.00006	-0.01
70	0.50	0.48300	0.48906	0.00041	-0.00606	-1.27

Tabla N° 19: Continuación

71	0.50	0.48700	0.48906	0.00041	-0.00206	-0.43
72	0.50	0.48000	0.48906	0.00041	-0.00906	-1.89
73	0.50	0.48500	0.48906	0.00041	-0.00406	-0.85
74	0.50	0.48600	0.48906	0.00041	-0.00306	-0.64
75	0.50	0.48800	0.48906	0.00041	-0.00106	-0.22
76	0.50	0.48900	0.48906	0.00041	-0.00006	-0.01
77	0.50	0.49100	0.48906	0.00041	0.00194	0.40
78	0.50	0.49100	0.48906	0.00041	0.00194	0.40
79	0.50	0.49200	0.48906	0.00041	0.00294	0.61
80	0.50	0.49700	0.48906	0.00041	0.00794	1.66
81	0.50	0.49100	0.48906	0.00041	0.00194	0.40
82	0.50	0.49200	0.48906	0.00041	0.00294	0.61
83	0.50	0.48800	0.48906	0.00041	-0.00106	-0.22
84	0.50	0.48900	0.48906	0.00041	-0.00006	-0.01
85	0.50	0.48800	0.48906	0.00041	-0.00106	-0.22
86	0.50	0.48900	0.48906	0.00041	-0.00006	-0.01
87	0.50	0.49000	0.48906	0.00041	0.00094	0.20
88	0.50	0.49000	0.48906	0.00041	0.00094	0.20
89	0.50	0.49800	0.48906	0.00041	0.00894	1.87
90	0.50	0.49500	0.48906	0.00041	0.00594	1.24
91	0.50	0.49800	0.48906	0.00041	0.00894	1.87
92	0.50	0.49600	0.48906	0.00041	0.00694	1.45
93	0.50	0.50100	0.48906	0.00041	0.01194	2.50R
94	0.50	0.49700	0.48906	0.00041	0.00794	1.66
95	0.50	0.49900	0.48906	0.00041	0.00994	2.08R
96	0.50	0.49500	0.48906	0.00041	0.00594	1.24
97	1.00	0.99100	0.99036	0.00037	0.00064	0.13
98	1.00	0.98900	0.99036	0.00037	-0.00136	-0.28
99	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
100	1.00	0.99100	0.99036	0.00037	0.00064	0.13
101	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
102	1.00	0.98700	0.99036	0.00037	-0.00336	-0.70
103	1.00	0.98400	0.99036	0.00037	-0.00636	-1.33
104	1.00	0.98400	0.99036	0.00037	-0.00636	-1.33
105	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
106	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
107	1.00	0.98700	0.99036	0.00037	-0.00336	-0.70
108	1.00	0.98500	0.99036	0.00037	-0.00536	-1.12
109	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
110	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
111	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
112	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
113	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
114	1.00	0.98400	0.99036	0.00037	-0.00636	-1.33
115	1.00	0.98500	0.99036	0.00037	-0.00536	-1.12
116	1.00	0.98700	0.99036	0.00037	-0.00336	-0.70
117	1.00	0.98700	0.99036	0.00037	-0.00336	-0.70
118	1.00	0.98800	0.99036	0.00037	-0.00236	-0.49
119	1.00	0.98800	0.99036	0.00037	-0.00236	-0.49
120	1.00	0.99100	0.99036	0.00037	0.00064	0.13

Tabla N° 19: Continuación

121	1.00	0.98600	0.99036	0.00037	-0.00436	-0.91
122	1.00	0.98800	0.99036	0.00037	-0.00236	-0.49
123	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
124	1.00	0.99200	0.99036	0.00037	0.00164	0.34
125	1.00	0.99100	0.99036	0.00037	0.00064	0.13
126	1.00	0.99600	0.99036	0.00037	0.00564	1.18
127	1.00	0.99600	0.99036	0.00037	0.00564	1.18
128	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
129	1.00	0.98900	0.99036	0.00037	-0.00136	-0.28
130	1.00	0.99400	0.99036	0.00037	0.00364	0.76
131	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
132	1.00	0.99200	0.99036	0.00037	0.00164	0.34
133	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
134	1.00	0.99200	0.99036	0.00037	0.00164	0.34
135	1.00	0.99000	0.99036	0.00037	-0.00036	-0.08
136	1.00	0.99100	0.99036	0.00037	0.00064	0.13
137	1.00	0.99800	0.99036	0.00037	0.00764	1.60
138	1.00	1.00300	0.99036	0.00037	0.01264	2.64R
139	1.00	0.99800	0.99036	0.00037	0.00764	1.60
140	1.00	0.99800	0.99036	0.00037	0.00764	1.60
141	1.00	0.99900	0.99036	0.00037	0.00864	1.80
142	1.00	1.00000	0.99036	0.00037	0.00964	2.01R
143	1.00	0.99700	0.99036	0.00037	0.00664	1.39
144	1.00	0.99700	0.99036	0.00037	0.00664	1.39
145	1.49	1.48500	1.48070	0.00060	0.00430	0.90
146	1.49	1.48300	1.48070	0.00060	0.00230	0.48
147	1.49	1.48100	1.48070	0.00060	0.00030	0.06
148	1.49	1.48300	1.48070	0.00060	0.00230	0.48
149	1.49	1.47500	1.48070	0.00060	-0.00570	-1.20
150	1.49	1.47700	1.48070	0.00060	-0.00370	-0.78
151	1.49	1.47100	1.48070	0.00060	-0.00970	-2.04R
152	1.49	1.47500	1.48070	0.00060	-0.00570	-1.20
153	1.49	1.47300	1.48070	0.00060	-0.00770	-1.62
154	1.49	1.47700	1.48070	0.00060	-0.00370	-0.78
155	1.49	1.47400	1.48070	0.00060	-0.00670	-1.41
156	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
157	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
158	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
159	1.49	1.47400	1.48070	0.00060	-0.00670	-1.41
160	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
161	1.49	1.47100	1.48070	0.00060	-0.00970	-2.04R
162	1.49	1.47400	1.48070	0.00060	-0.00670	-1.41
163	1.49	1.47300	1.48070	0.00060	-0.00770	-1.62
164	1.49	1.47700	1.48070	0.00060	-0.00370	-0.78
165	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
166	1.49	1.49000	1.48070	0.00060	0.00930	1.95
167	1.49	1.47600	1.48070	0.00060	-0.00470	-0.99
168	1.49	1.48000	1.48070	0.00060	-0.00070	-0.15
169	1.49	1.47500	1.48070	0.00060	-0.00570	-1.20
170	1.49	1.47700	1.48070	0.00060	-0.00370	-0.78

Tabla N° 19: Continuación

171	1.49	1.47800	1.48070	0.00060	-0.00270	-0.57
172	1.49	1.48200	1.48070	0.00060	0.00130	0.27
173	1.49	1.48200	1.48070	0.00060	0.00130	0.27
174	1.49	1.48500	1.48070	0.00060	0.00430	0.90
175	1.49	1.48400	1.48070	0.00060	0.00330	0.69
176	1.49	1.48900	1.48070	0.00060	0.00830	1.74
177	1.49	1.48200	1.48070	0.00060	0.00130	0.27
178	1.49	1.48600	1.48070	0.00060	0.00530	1.11
179	1.49	1.47800	1.48070	0.00060	-0.00270	-0.57
180	1.49	1.48200	1.48070	0.00060	0.00130	0.27
181	1.49	1.47800	1.48070	0.00060	-0.00270	-0.57
182	1.49	1.48200	1.48070	0.00060	0.00130	0.27
183	1.49	1.48100	1.48070	0.00060	0.00030	0.06
184	1.49	1.48300	1.48070	0.00060	0.00230	0.48
185	1.49	1.48800	1.48070	0.00060	0.00730	1.53
186	1.49	1.49700	1.48070	0.00060	0.01630	3.42R
187	1.49	1.48800	1.48070	0.00060	0.00730	1.53
188	1.49	1.48800	1.48070	0.00060	0.00730	1.53
189	1.49	1.49200	1.48070	0.00060	0.01130	2.37R
190	1.49	1.49000	1.48070	0.00060	0.00930	1.95
191	1.49	1.48700	1.48070	0.00060	0.00630	1.32
192	1.49	1.48800	1.48070	0.00060	0.00730	1.53

R denota una observación con un gran residual estandarizado

**Análisis de Regresión: Para 690 nm.**

A Experimental V/S. A (MRC)

La ecuación de regresión es:  $A_{\text{Experimental}} = -0.00373 + 1.01 A_{\text{(MRC)}}$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-0.0037304	0.0007550	-4.94	0.000
A (MRC)	1.00816	0.00081	1246.95	0.000

S = 0.00551536    R<sup>2</sup> = 100.0%    R<sup>2</sup>(adj) = 100.0%

**Análisis de Varianza**

Fuente	DF	SS	MS	F	P
Regresión	1	47.298	47.298	1554872.82	0.000
Error Residual	190	0.006	0.000		
Total	191	47.304			

Obs	A (MRC)	A Experimental	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
2	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
3	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
4	0.20	0.19100	0.19488	0.00063	-0.00388	-0.71
5	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
6	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
7	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
8	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
9	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39

Tabla N° 19: Continuación

10	0.20	0.19800	0.19488	0.00063	0.00312	0.57
11	0.20	0.19400	0.19488	0.00063	-0.00088	-0.16
12	0.20	0.19500	0.19488	0.00063	0.00012	0.02
13	0.20	0.19500	0.19488	0.00063	0.00012	0.02
14	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
15	0.20	0.20000	0.19488	0.00063	0.00512	0.93
16	0.20	0.19800	0.19488	0.00063	0.00312	0.57
17	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
18	0.20	0.19800	0.19488	0.00063	0.00312	0.57
19	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
20	0.20	0.19800	0.19488	0.00063	0.00312	0.57
21	0.20	0.19300	0.19488	0.00063	-0.00188	-0.34
22	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
23	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
24	0.20	0.19300	0.19488	0.00063	-0.00188	-0.34
25	0.20	0.18900	0.19488	0.00063	-0.00588	-1.07
26	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
27	0.20	0.19000	0.19488	0.00063	-0.00488	-0.89
28	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
29	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
30	0.20	0.19600	0.19488	0.00063	0.00112	0.20
31	0.20	0.19900	0.19488	0.00063	0.00412	0.75
32	0.20	0.20000	0.19488	0.00063	0.00512	0.93
33	0.20	0.18100	0.19488	0.00063	-0.01388	-2.53R
34	0.20	0.18000	0.19488	0.00063	-0.01488	-2.71R
35	0.20	0.19000	0.19488	0.00063	-0.00488	-0.89
36	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
37	0.20	0.19000	0.19488	0.00063	-0.00488	-0.89
38	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
39	0.20	0.19200	0.19488	0.00063	-0.00288	-0.53
40	0.20	0.19100	0.19488	0.00063	-0.00388	-0.71
41	0.20	0.19700	0.19488	0.00063	0.00212	0.39
42	0.20	0.19900	0.19488	0.00063	0.00412	0.75
43	0.20	0.20000	0.19488	0.00063	0.00512	0.93
44	0.20	0.20100	0.19488	0.00063	0.00612	1.12
45	0.20	0.20100	0.19488	0.00063	0.00612	1.12
46	0.20	0.20100	0.19488	0.00063	0.00612	1.12
47	0.20	0.20700	0.19488	0.00063	0.01212	2.21R
48	0.20	0.20500	0.19488	0.00063	0.01012	1.85
49	0.50	0.50000	0.49833	0.00046	0.00167	0.30
50	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
51	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
52	0.50	0.49100	0.49833	0.00046	-0.00733	-1.33
53	0.50	0.50100	0.49833	0.00046	0.00267	0.49
54	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
55	0.50	0.50200	0.49833	0.00046	0.00367	0.67
56	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
57	0.50	0.50300	0.49833	0.00046	0.00467	0.85
58	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
59	0.50	0.50000	0.49833	0.00046	0.00167	0.30

Tabla N° 19: Continuación

60	0.50	0.49800	0.49833	0.00046	-0.00033	-0.06
61	0.50	0.50200	0.49833	0.00046	0.00367	0.67
62	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
63	0.50	0.50300	0.49833	0.00046	0.00467	0.85
64	0.50	0.50000	0.49833	0.00046	0.00167	0.30
65	0.50	0.50300	0.49833	0.00046	0.00467	0.85
66	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
67	0.50	0.50300	0.49833	0.00046	0.00467	0.85
68	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
69	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
70	0.50	0.49400	0.49833	0.00046	-0.00433	-0.79
71	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
72	0.50	0.49400	0.49833	0.00046	-0.00433	-0.79
73	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
74	0.50	0.49000	0.49833	0.00046	-0.00833	-1.52
75	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
76	0.50	0.49200	0.49833	0.00046	-0.00633	-1.15
77	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
78	0.50	0.49800	0.49833	0.00046	-0.00033	-0.06
79	0.50	0.50100	0.49833	0.00046	0.00267	0.49
80	0.50	0.49900	0.49833	0.00046	0.00067	0.12
81	0.50	0.48300	0.49833	0.00046	-0.01533	-2.79R
82	0.50	0.48400	0.49833	0.00046	-0.01433	-2.61R
83	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
84	0.50	0.49200	0.49833	0.00046	-0.00633	-1.15
85	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
86	0.50	0.49200	0.49833	0.00046	-0.00633	-1.15
87	0.50	0.49700	0.49833	0.00046	-0.00133	-0.24
88	0.50	0.49100	0.49833	0.00046	-0.00733	-1.33
89	0.50	0.50200	0.49833	0.00046	0.00367	0.67
90	0.50	0.51000	0.49833	0.00046	0.01167	2.12R
91	0.50	0.49500	0.49833	0.00046	-0.00333	-0.61
92	0.50	0.50100	0.49833	0.00046	0.00267	0.49
93	0.50	0.50700	0.49833	0.00046	0.00867	1.58
94	0.50	0.50300	0.49833	0.00046	0.00467	0.85
95	0.50	0.51100	0.49833	0.00046	0.01267	2.30R
96	0.50	0.50600	0.49833	0.00046	0.00767	1.39
97	0.99	0.98600	0.99032	0.00043	-0.00432	-0.78
98	0.99	0.99200	0.99032	0.00043	0.00168	0.31
99	0.99	0.98400	0.99032	0.00043	-0.00632	-1.15
100	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
101	0.99	0.98900	0.99032	0.00043	-0.00132	-0.24
102	0.99	0.99500	0.99032	0.00043	0.00468	0.85
103	0.99	0.99100	0.99032	0.00043	0.00068	0.12
104	0.99	0.99400	0.99032	0.00043	0.00368	0.67
105	0.99	0.99100	0.99032	0.00043	0.00068	0.12
106	0.99	0.99600	0.99032	0.00043	0.00568	1.03
107	0.99	0.99000	0.99032	0.00043	-0.00032	-0.06
108	0.99	0.99200	0.99032	0.00043	0.00168	0.31
109	0.99	0.99000	0.99032	0.00043	-0.00032	-0.06

Tabla N° 19: Continuación

110	0.99	0.99400	0.99032	0.00043	0.00368	0.67
111	0.99	0.99100	0.99032	0.00043	0.00068	0.12
112	0.99	0.99600	0.99032	0.00043	0.00568	1.03
113	0.99	0.99100	0.99032	0.00043	0.00068	0.12
114	0.99	0.99700	0.99032	0.00043	0.00668	1.22
115	0.99	0.99200	0.99032	0.00043	0.00168	0.31
116	0.99	0.99500	0.99032	0.00043	0.00468	0.85
117	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
118	0.99	0.98800	0.99032	0.00043	-0.00232	-0.42
119	0.99	0.98500	0.99032	0.00043	-0.00532	-0.97
120	0.99	0.99100	0.99032	0.00043	0.00068	0.12
121	0.99	0.98300	0.99032	0.00043	-0.00732	-1.33
122	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
123	0.99	0.98500	0.99032	0.00043	-0.00532	-0.97
124	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
125	0.99	0.98800	0.99032	0.00043	-0.00232	-0.42
126	0.99	0.99200	0.99032	0.00043	0.00168	0.31
127	0.99	0.98900	0.99032	0.00043	-0.00132	-0.24
128	0.99	0.99800	0.99032	0.00043	0.00768	1.40
129	0.99	0.97500	0.99032	0.00043	-0.01532	-2.79R
130	0.99	0.97600	0.99032	0.00043	-0.01432	-2.60R
131	0.99	0.98500	0.99032	0.00043	-0.00532	-0.97
132	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
133	0.99	0.98500	0.99032	0.00043	-0.00532	-0.97
134	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
135	0.99	0.98400	0.99032	0.00043	-0.00632	-1.15
136	0.99	0.98700	0.99032	0.00043	-0.00332	-0.60
137	0.99	0.99000	0.99032	0.00043	-0.00032	-0.06
138	0.99	0.99600	0.99032	0.00043	0.00568	1.03
139	0.99	0.99500	0.99032	0.00043	0.00468	0.85
140	0.99	1.00000	0.99032	0.00043	0.00968	1.76
141	0.99	0.99400	0.99032	0.00043	0.00368	0.67
142	0.99	0.99900	0.99032	0.00043	0.00868	1.58
143	0.99	0.99800	0.99032	0.00043	0.00768	1.40
144	0.99	1.00200	0.99032	0.00043	0.01168	2.12R
145	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
146	1.49	1.50200	1.50145	0.00069	0.00055	0.10
147	1.49	1.49500	1.50145	0.00069	-0.00645	-1.18
148	1.49	1.49900	1.50145	0.00069	-0.00245	-0.45
149	1.49	1.50300	1.50145	0.00069	0.00155	0.28
150	1.49	1.50400	1.50145	0.00069	0.00255	0.47
151	1.49	1.50400	1.50145	0.00069	0.00255	0.47
152	1.49	1.50600	1.50145	0.00069	0.00455	0.83
153	1.49	1.50500	1.50145	0.00069	0.00355	0.65
154	1.49	1.50700	1.50145	0.00069	0.00555	1.01
155	1.49	1.50400	1.50145	0.00069	0.00255	0.47
156	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
157	1.49	1.50300	1.50145	0.00069	0.00155	0.28
158	1.49	1.50600	1.50145	0.00069	0.00455	0.83
159	1.49	1.50300	1.50145	0.00069	0.00155	0.28

Tabla N° 19: Continuación

160	1.49	1.50700	1.50145	0.00069	0.00555	1.01
161	1.49	1.50400	1.50145	0.00069	0.00255	0.47
162	1.49	1.50900	1.50145	0.00069	0.00755	1.38
163	1.49	1.50500	1.50145	0.00069	0.00355	0.65
164	1.49	1.50700	1.50145	0.00069	0.00555	1.01
165	1.49	1.50000	1.50145	0.00069	-0.00145	-0.27
166	1.49	1.49900	1.50145	0.00069	-0.00245	-0.45
167	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
168	1.49	1.50000	1.50145	0.00069	-0.00145	-0.27
169	1.49	1.49600	1.50145	0.00069	-0.00545	-1.00
170	1.49	1.49700	1.50145	0.00069	-0.00445	-0.81
171	1.49	1.49600	1.50145	0.00069	-0.00545	-1.00
172	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
173	1.49	1.49900	1.50145	0.00069	-0.00245	-0.45
174	1.49	1.50200	1.50145	0.00069	0.00055	0.10
175	1.49	1.49700	1.50145	0.00069	-0.00445	-0.81
176	1.49	1.50600	1.50145	0.00069	0.00455	0.83
177	1.49	1.48300	1.50145	0.00069	-0.01845	-3.37R
178	1.49	1.48600	1.50145	0.00069	-0.01545	-2.82R
179	1.49	1.49600	1.50145	0.00069	-0.00545	-1.00
180	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
181	1.49	1.49600	1.50145	0.00069	-0.00545	-1.00
182	1.49	1.49800	1.50145	0.00069	-0.00345	-0.63
183	1.49	1.49500	1.50145	0.00069	-0.00645	-1.18
184	1.49	1.49900	1.50145	0.00069	-0.00245	-0.45
185	1.49	1.50300	1.50145	0.00069	0.00155	0.28
186	1.49	1.51100	1.50145	0.00069	0.00955	1.74
187	1.49	1.50600	1.50145	0.00069	0.00455	0.83
188	1.49	1.50900	1.50145	0.00069	0.00755	1.38
189	1.49	1.50500	1.50145	0.00069	0.00355	0.65
190	1.49	1.50900	1.50145	0.00069	0.00755	1.38
191	1.49	1.51100	1.50145	0.00069	0.00955	1.74
192	1.49	1.51300	1.50145	0.00069	0.01155	2.11R

R denota una observación con un gran residuo estandarizado



## **ANEXO N° 9**

Certificados de verificación y calibración realizados por el distribuidor del equipo  
Nova 60 en el periodo de 2009 a 2018.

Historial de certificados de calibración realizados al Fotómetro Nova 60, periodo 2009 a 2018.

	
---	---

**CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION**

Cliente:	UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR LABORATORIO DE AGUAS	Certificado No.	0608-0709				
Dirección:	San Salvador	Fecha de verificación					
Instrumento:	Fotómetro	23 de Julio de 2009					
Marca:	Merck						
Modelo:	NOVA 60						
Serie:	08060901						
Código Interno:	<b>Patrones de referencia.</b>						
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><thead><tr><th style="width: 70%;">Descripción</th><th style="width: 30%;">Lote</th></tr></thead><tbody><tr><td>Soluciones Control Spectroquant Photocheck</td><td>HC773702</td></tr></tbody></table>			Descripción	Lote	Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC773702
Descripción	Lote						
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC773702						
Procedimientos utilizados	Condiciones ambientales durante las Calibración.						
Procedimientos de verificación y calibración de Fotómetro "PC01 - 05"	Temperatura Inicial	24 °C					
	Humedad relativa inicial	43 %					
	Temperatura final	22 °C					
	Humedad relativa final	49 %					

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C .V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

ágina 1 de 2



## RESULTADOS DE LA VERIFICACION

### LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,197	$\pm 0,020$	0,109	0,195
445/446-2	0,504	$\pm 0,030$	0,417	0,503
445/446-3	1,000	$\pm 0,040$	0,923	1,010
445/446-4	1,505	$\pm 0,050$	1,425	1,512
520/525-1	0,200	$\pm 0,020$	0,169	0,198
520/525-2	0,497	$\pm 0,030$	0,469	0,498
520/525-3	0,995	$\pm 0,040$	0,961	0,990
520/525-4	1,488	$\pm 0,050$	1,455	1,483
690-1	0,204	$\pm 0,020$	0,152	0,204
690-2	0,498	$\pm 0,030$	0,451	0,504
690-3	1,006	$\pm 0,040$	0,964	1,015
690-4	1,488	$\pm 0,050$	1,453	1,506

Efectuó: Edgar Nula  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma:

Aprobó: Lic. Jorge Garcia  
Merck S.A.

Firma:

  
RGH de El Salvador, S.A. de C.V.

Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 29 de Julio de 2009.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Ciente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **0864-1010**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**05 de Octubre de 2010**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC773702

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 25 ° C  
Humedad relativa inicial 38 %  
Temperatura final 21 ° C  
Humedad relativa final 36 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C .V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

## RESULTADOS DE LA VERIFICACION

## LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,197	$\pm 0,020$	0,195	0,198
445/446-2	0,504	$\pm 0,030$	0,502	0,500
445/446-3	1,000	$\pm 0,040$	1,003	1,002
445/446-4	1,505	$\pm 0,050$	1,505	1,507
520/525-1	0,200	$\pm 0,020$	0,196	0,198
520/525-2	0,497	$\pm 0,030$	0,491	0,495
520/525-3	0,995	$\pm 0,040$	0,986	0,989
520/525-4	1,488	$\pm 0,050$	1,467	1,476
690-1	0,204	$\pm 0,020$	0,206	0,204
690-2	0,498	$\pm 0,030$	0,507	0,505
690-3	1,006	$\pm 0,040$	1,022	1,018
690-4	1,488	$\pm 0,050$	1,512	1,507

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma:

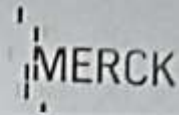


Aprobó: Lic. Jorge Garcia  
Merck S.A.

Firma:



Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 06 de Octubre de 2010.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Cliente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **1573-0713**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**31 de Julio de 2013**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC382327

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 25 °C  
Humedad relativa inicial 37 %  
Temperatura final 25 °C  
Humedad relativa final 33 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C.V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

RESULTADOS DE LA VERIFICACION

LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,199	±0,020	0,206	0,199
445/446-2	0,495	±0,030	0,503	0,497
445/446-3	1,000	±0,040	1,005	1,000
445/446-4	1,500	±0,050	1,504	1,503
520/525-1	0,205	±0,020	0,200	0,199
520/525-2	0,494	±0,030	0,496	0,495
520/525-3	0,986	±0,040	0,989	0,990
520/525-4	1,487	±0,050	1,482	1,487
690-1	0,200	±0,020	0,206	0,201
690-2	0,509	±0,030	0,511	0,504
690-3	1,009	±0,040	1,005	1,000
690-4	1,500	±0,050	1,523	1,514

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma:

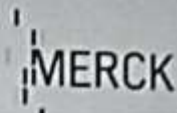


Aprobó: Licda. Ivonne Rodríguez  
RGH de El Salvador

Firma:




Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 02 de Octubre de 2013.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Ciente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Dirección: **San Salvador**

Certificado No. **1301-0812**

Instrumento: **Fotómetro**

Fecha de verificación

**31 de Julio de 2012**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC080151

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 28 °C  
Humedad relativa inicial 41 %  
Temperatura final 24 °C  
Humedad relativa final 35 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C .V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

*Recibido*





## RESULTADOS DE LA VERIFICACION

### LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,200	$\pm 0,020$	0,206	0,198
445/446-2	0,495	$\pm 0,030$	0,504	0,498
445/446-3	0,999	$\pm 0,040$	1,008	1,001
445/446-4	1,494	$\pm 0,050$	1,513	1,505
520/525-1	0,199	$\pm 0,020$	0,200	0,199
520/525-2	0,497	$\pm 0,030$	0,497	0,498
520/525-3	0,994	$\pm 0,040$	0,994	0,996
520/525-4	1,497	$\pm 0,050$	1,492	1,494
690-1	0,198	$\pm 0,020$	0,204	0,199
690-2	0,495	$\pm 0,030$	0,507	0,500
690-3	0,986	$\pm 0,040$	1,000	0,993
690-4	1,484	$\pm 0,050$	1,516	1,511

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma:

Aprobó: Licda. Ivonne Rodríguez  
RGH de El Salvador

Firma:



Lugar y fecha de emisión de certificado:

San Salvador, 09 de Agosto de 2012.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Cliente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **0980-0511**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**04 de Mayo de 2011**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC816089

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 23 °C  
Humedad relativa inicial 34 %  
Temperatura final 24 °C  
Humedad relativa final 40 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C.V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

**RESULTADOS DE LA VERIFICACION**
**LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK**

<b>Solución</b>	<b>Valor Esperado (ABS)</b>	<b>Tolerancia</b>	<b>Valor obtenido antes de ajuste (ABS)</b>	<b>Valor obtenido después de ajuste (ABS)</b>
445/446-1	0,196	±0,020	0,196	0,193
445/446-2	0,497	±0,030	0,502	0,499
445/446-3	1,001	±0,040	1,009	1,007
445/446-4	1,507	±0,050	1,511	1,509
520/525-1	0,200	±0,020	0,197	0,193
520/525-2	0,502	±0,030	0,494	0,491
520/525-3	1,000	±0,040	0,987	0,983
520/525-4	1,494	±0,050	1,480	1,475
690-1	0,202	±0,020	0,206	0,205
690-2	0,502	±0,030	0,506	0,505
690-3	0,991	±0,040	1,018	1,016
690-4	1,488	±0,050	1,508	1,506

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma: 

Aprobó: Lic. Jorge Garcia  
Merck S.A.

Firma: 



Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 05 de Mayo de 2011.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Cliente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **1878-0714**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**16 de Julio de 2014**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC382327

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 24 ° C  
Humedad relativa inicial 40 %  
Temperatura final 23 ° C  
Humedad relativa final 43 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C .V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

**RESULTADOS DE LA VERIFICACION**

LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,199	±0,020	0,204	0,200
445/446-2	0,495	±0,030	0,501	0,499
445/446-3	1,000	±0,040	1,005	1,002
445/446-4	1,500	±0,050	1,510	1,507
520/525-1	0,205	±0,020	0,206	0,206
520/525-2	0,494	±0,030	0,504	0,504
520/525-3	0,986	±0,040	0,989	0,987
520/525-4	1,487	±0,050	1,490	1,490
690-1	0,200	±0,020	0,202	0,201
690-2	0,509	±0,030	0,520	0,519
690-3	1,009	±0,040	1,016	1,013
690-4	1,500	±0,050	1,531	1,530

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

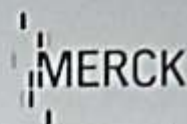
Firma: 

Aprobó: Licda. Ivonne Rodríguez  
RGH de El Salvador

Firma: 



Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 23 de Julio de 2014.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Ciente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **2250-0815**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**18 de Agosto de 2015**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC382327

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial 25 °C  
Humedad relativa inicial 36 %  
Temperatura final 23 °C  
Humedad relativa final 42 %

*Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.*

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C.V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191

**RESULTADOS DE LA VERIFICACION**



LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,199	±0,020	0,205	0,202
445/446-2	0,495	±0,030	0,506	0,502
445/446-3	1,000	±0,040	1,008	1,004
445/446-4	1,500	±0,050	1,509	1,508
520/525-1	0,205	±0,020	0,207	0,207
520/525-2	0,494	±0,030	0,499	0,501
520/525-3	0,986	±0,040	0,984	0,986
520/525-4	1,487	±0,050	1,488	1,491
690-1	0,200	±0,020	0,206	0,202
690-2	0,509	±0,030	0,524	0,522
690-3	1,009	±0,040	1,020	1,016
690-4	1,500	±0,050	1,536	1,535

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma: 

Aprobó: Licda. Ivonne Rodríguez  
RGH de El Salvador

Firma:  

Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 19 de Agosto de 2015.



## CERTIFICADO DE VERIFICACIÓN Y CALIBRACION

Cliente: **UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
LABORATORIO FISICO QUIMICO DE AGUAS**

Certificado No. **2476-0816**

Dirección: **San Salvador**

Fecha de verificación

Instrumento: **Fotómetro**

**29 de Agosto de 2016**

Marca: **Merck**

Modelo: **NOVA 60**

Serie: **08060901**

Código Interno:

### Patrones de referencia.

Descripción	Lote
Soluciones Control Spectroquant Photocheck	HC547988

Procedimientos utilizados

Condiciones ambientales  
durante las Calibración.

Procedimientos de verificación y calibración  
de Fotómetro "PC01 - 05"

Temperatura Inicial	22 ° C
Humedad relativa inicial	46 %
Temperatura final	21 ° C
Humedad relativa final	48 %

Nota: Los resultados contenidos en el presente documento son validos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones. Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente certificado a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de la verificación del mismo.

RGH DE EL SALVADOR S.A. de C.V.  
11 Av. Norte Bis No.513  
San Salvador, El Salvador  
PBX (503) 2222-6680  
FAX 2281-1191





## RESULTADOS DE LA VERIFICACION

### LECTURA DE SOLUCIONES CONTROL PHOTOCHECK

Solución	Valor Esperado (ABS)	Tolerancia	Valor obtenido antes de ajuste (ABS)	Valor obtenido después de ajuste (ABS)
445/446-1	0,206	$\pm 0,020$	0,196	0,204
445/446-2	0,498	$\pm 0,030$	0,485	0,497
445/446-3	0,996	$\pm 0,040$	0,984	0,996
445/446-4	1,493	$\pm 0,050$	1,491	1,503
520/525-1	0,204	$\pm 0,020$	0,193	0,201
520/525-2	0,501	$\pm 0,030$	0,498	0,502
520/525-3	0,995	$\pm 0,040$	0,975	0,983
520/525-4	1,502	$\pm 0,050$	1,491	1,502
690-1	0,203	$\pm 0,020$	0,192	0,205
690-2	0,497	$\pm 0,030$	0,497	0,509
690-3	0,997	$\pm 0,040$	1,000	1,013
690-4	1,487	$\pm 0,050$	1,500	1,508

Efectuó: Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

Firma: 

Aprobó: Lic. Jorge Garcia  
Merck S.A.

Firma: 



Lugar y fecha de emisión de certificado: San Salvador, 07 de Septiembre de 2016.

Certificado N°
2940-0717
Fecha de Verificación
2017-07-04

## CALIFICACIÓN DE OPERACIÓN

Cliente: Laboratorio Físico - Químico de Aguas  
 Dirección: Ciudad Universitaria, universidad de El Salvador San Salvador  
 Instrumento: Fotómetro  
 Marca: Merck  
 Modelo: Nova 60  
 N° de Serie: 8060901  
 Código Interno: LFA-02  
 Lugar de Calibración: Laboratorio Físico-Químico de Aguas

### Información de Patrones Utilizados

Descripción	N° de Serie	N° de Certificado	Fecha de Calibración
Spectroquant Photocheck	13468R-0001	HCS47988	31/01/18

### Procedimientos Utilizados:

Procedimiento de Mantenimiento y Calificación  
 Fotómetro NOVA 60 PST-04 y Formulario FST-04

Condiciones ambientales durante la Calibración:

Temperatura Inicial: 25 °C  
 Humedad Relativa Inicial: 39 %  
 Temperatura Final: 23 °C  
 Humedad Relativa Final: 40 %

**Nota:** Los resultados contenidos en el presente documento son válidos únicamente para las condiciones del instrumento en el momento de las mediciones.  
 Es responsabilidad del cliente interpretar los resultados del presente documento de calificación a fin de evaluar el cumplimiento del instrumento según sus requerimientos así como de programar la frecuencia de calificación y verificación del mismo.

### VERIFICACIÓN DE FUNCIONAMIENTO

Función Verificada	Valor Esperado	Resultado
Inicializado	Equipo sin indicaciones de error	Pasa
Chequeo de Pantalla	Pantalla en buen estado	Pasa
Chequeo de Teclado	Teclado en buen estado	Pasa
Ajuste de Cero	± 0.010 UA	0.001

### PRUEBA DE EXACTITUD FOTOMETRICA

Longitud de Onda Tipo de Filtro	Valor Esperado (Abs)	Tolerancia (Abs)	Valor Medido (Abs)	Resultado
445-1	0,206	± 0,020	0,204	Pasa
445-2	0,498	± 0,030	0,501	Pasa
445-3	0,996	± 0,040	1,000	Pasa
445-4	1,493	± 0,050	1,496	Pasa
525-1	0,204	± 0,020	0,200	Pasa
525-2	0,501	± 0,030	0,504	Pasa
525-3	0,995	± 0,040	0,992	Pasa
525-4	1,502	± 0,050	1,505	Pasa
690-1	0,203	± 0,020	0,206	Pasa
690-2	0,497	± 0,030	0,504	Pasa
690-3	0,997	± 0,040	1,016	Pasa
690-4	1,487	± 0,050	1,510	Pasa

**Efectuó:** Edgar Nuila  
Servicio Técnico  
RGH de El Salvador

**Firma:** \_\_\_\_\_

**Aprobó:** Licda. Ivonne Rodríguez  
RGH de El Salvador

**Firma:** \_\_\_\_\_



Lugar y Fecha de Emisión de Certificado:

San Salvador, 05 de Julio 2017

## **ANEXO N° 10**

Certificados de calidad de los materiales de referencia utilizados en las calibraciones del equipo Nova 60 de 2009 a 2018

# Chargenzertifikat / Lot Certificate



## Spectroquant® PhotoCheck

1.14693.0001

Charge / Lot: HC773702

**Meßgerät:** Referenzphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498  
geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung NIST SRM 2034.

**Instrument:** Reference Photometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498  
checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution NIST SRM 2034.

**Prüflösung für / Check Solution for:** 445 / 446 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz / allowed tolerance	Minimum	Maximum
445/1	0,146	0,197	± 0,020	0,177	0,217
445/2	0,373	0,504	± 0,030	0,474	0,534
445/3	0,741	1,000	± 0,040	0,960	1,040
445/4	1,115	1,505	± 0,050	1,455	1,555

**Prüflösung für / Check Solution for:** 525 / 520 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz / allowed tolerance	Minimum	Maximum
525/1	0,148	0,200	± 0,020	0,180	0,220
525/2	0,368	0,497	± 0,030	0,467	0,527
525/3	0,737	0,995	± 0,040	0,955	1,035
525/4	1,102	1,488	± 0,050	1,438	1,538

**Prüflösung für / Check Solution for:** 690 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz / allowed tolerance	Minimum	Maximum
690/1	0,151	0,204	± 0,020	0,184	0,224
690/2	0,369	0,498	± 0,030	0,468	0,528
690/3	0,745	1,006	± 0,040	0,966	1,046
690/4	1,102	1,488	± 0,050	1,438	1,538

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für (allowed tolerance for) Spectroquant® NOVA 400

- \* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.
- \* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

Mindestens verwendbar bis: / Minimum shelf life:  
Datum der Freigabe: / Date of Release:

31.10.2010  
02.10.2007

Laborleiter / Head of Lab:

# Chargenzertifikat Lot Certificate / Certificado del lote



Spectroquant® PhotoCheck  
Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck

Art.Nr. / Cat.No. / Art. Nro.	1.14693.0001
Charge-Nr. / Lot no. / Lote nro.	HC382327
Verwendbarkeit / Expiry date / Fecha de caducidad	2016/04/30
Photometer / Photometer / Fotómetro	Referenz / Reference / Referencia
Prüfer / Tester / Verificador	Fr. Brandner
Datum / Date / Fecha	2013/04/24
Datei / File / Fichero	1146930001_HC382327_EN

Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].

Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].

Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **445 / 446 nm**

Lösung / Solution / Solución	Extinktion 10-mm Küvette / Absorbance 10-mm cell / Absorbancia cubeta de 10 mm	Messwert Extinktion* Rundküvette / Result absorbance* round cell / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Toleranz / Tolerance / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0.148	0.199	± 0.020	0.179	0.219
445/2	0.365	0.495	± 0.030	0.465	0.525
445/3	0.741	1.000	± 0.040	0.960	1.040
445/4	1.111	1.500	± 0.050	1.450	1.550

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **520 / 525 nm**

525/1	0.152	0.205	± 0.020	0.185	0.225
525/2	0.365	0.494	± 0.030	0.464	0.524
525/3	0.720	0.966	± 0.040	0.946	1.026
525/4	1.102	1.487	± 0.050	1.437	1.537

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **690 nm**

690/1	0.148	0.200	± 0.020	0.180	0.220
690/2	0.377	0.509	± 0.030	0.479	0.539
690/3	0.740	1.009	± 0.040	0.969	1.049
690/4	1.111	1.500	± 0.050	1.450	1.550

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für / allowed tolerance for / tolerancia permisible para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56

Merck KGaA

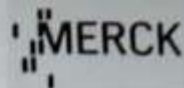
*Dr. S. Freu*

Qualitätskontrolle /  
Quality control / Control de calidad

Laborleiter / Head of Lab. /  
Jefe de laboratorio

Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Mercancia preotada fue producida en la Union Europea (Alemania)

**Ladungszertifikat**  
**Lot Certificate / Certificado del lote**



**Spectroquant® PhotoCheck**  
**Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck**

Art.Nr. / Cat.No. / Art. Nro.	1 14693 0001
Charge-Nr. / Lot no. / Lote nro.	HC080151
Verwendbarkeit / Expiry date / Fecha de caducidad	05/13
Photometer / Photometer / Fotómetro	Referenz / Reference / Referencia
Prüfer / Tester / Verificador	Fr. Kaiser
Datum / Date / Fecha	19.07.2010
Datei / File / Fichero	114693_HC080151

**Meßgerät:** Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 106166 [1].

**Instrument:** Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 106166 [1].

**Instrumento:** Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 106166 [1].

**Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para:** **445 / 446 nm**

Lösung / Solution / Solución	Extinktion 10-mm Küvette / Absorbance 10-mm cell / Absorbancia cubeta de 10 mm	Messwert Extinktion* Rundküvette / Result absorbance* round cell / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Toleranz / Tolerance / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0,148	0,200	± 0,020	0,160	0,220
445/2	0,367	0,495	± 0,030	0,465	0,525
445/3	0,740	0,999	± 0,040	0,959	1,039
445/4	1,107	1,494	± 0,050	1,444	1,544

**Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para:** **520 / 525 nm**

525/1	0,147	0,199	± 0,020	0,179	0,219
525/2	0,368	0,497	± 0,030	0,467	0,527
525/3	0,736	0,994	± 0,040	0,954	1,034
525/4	1,109	1,497	± 0,050	1,447	1,547

**Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para:** **690 nm**

690/1	0,147	0,198	± 0,020	0,178	0,218
690/2	0,366	0,495	± 0,030	0,465	0,525
690/3	0,731	0,986	± 0,040	0,946	1,026
690/4	1,099	1,484	± 0,050	1,434	1,534

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für / allowed tolerance for / tolerancia permitida para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56.

Merck KGaA

*Dr. S. Freu*

**Qualitätskontrolle /**  
**Quality control / Control de calidad**

**Laborleiter / Head of Lab. /**  
**Jefe de laboratorio**

Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Mercancia precitada fue producida en la Unión Europea (Alemania)



# Chargenzertifikat / Lot Certificate

## Spectroquant® PhotoCheck

1.14693.0001

Charge / Lot: HC816089

**Meßgerät:** Referenzphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498  
geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung NIST SRM 2034.

**Instrument:** Reference Photometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498  
checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution NIST SRM 2034.

**Prüflösung für / Check Solution for:** 445 / 446 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz ** / allowed tolerance	Minimum	Maximum
445/1	0,146	0,196	± 0,020	0,176	0,216
445/2	0,368	0,497	± 0,030	0,467	0,527
445/3	0,742	1,001	± 0,040	0,961	1,041
445/4	1,117	1,507	± 0,050	1,457	1,557

**Prüflösung für / Check Solution for:** 525 / 520 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz ** / allowed tolerance	Minimum	Maximum
525/1	0,146	0,200	± 0,020	0,180	0,220
525/2	0,372	0,502	± 0,030	0,472	0,532
525/3	0,741	1,000	± 0,040	0,960	1,040
525/4	1,107	1,494	± 0,050	1,444	1,544

**Prüflösung für / Check Solution for:** 690 nm

Lösung / solution	Extinktion 10 mm Küvette / absorbance 10 mm cell	Soll-Extinktion* Rundküvette / desired absorbance round cell	zulässige Toleranz ** / allowed tolerance	Minimum	Maximum
690/1	0,150	0,202	± 0,020	0,182	0,222
690/2	0,372	0,502	± 0,030	0,472	0,532
690/3	0,734	0,991	± 0,040	0,951	1,031
690/4	1,102	1,488	± 0,050	1,438	1,538

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für (allowed tolerance for) Spectroquant® NOVA 400

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

Mindestens verwendbar bis: / Minimum shelf life:  
Datum der Freigabe: / Date of Release

30.09.2011  
28.10.2008



# Chargenzertifikat Lot Certificate / Certificado del lote



Spectroquant® PhotoCheck  
Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck

Art.Nr. / Cat.No. / Art. Nro.	1.14693.0001
Charge-Nr. / Lot no. / Lote nro.	HC382327
Verwendbarkeit / Expiry date / Fecha de caducidad	2016/04/30
Photometer / Photometer / Fotómetro	Referenz / Reference / Referencia
Prüfer / Tester / Verificador	Fr. Brandner
Datum / Date / Fecha	2013/04/24
Datei / File / Fichero	1146930001_HC382327_EN

Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].

Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].

Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **445 / 446 nm**

Lösung / Solution / Solución	Extinktion 10-mm Küvette / Absorbance 10-mm cell / Absorbancia cubeta de 10 mm	Messwert Extinktion* Rundküvette / Result absorbance* round cell / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Toleranz / Tolerance / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0,148	0,199	± 0,020	0,179	0,219
445/2	0,366	0,495	± 0,030	0,465	0,525
445/3	0,741	1,000	± 0,040	0,960	1,040
445/4	1,111	1,500	± 0,050	1,450	1,550

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **520 / 525 nm**

525/1	0,152	0,205	± 0,020	0,185	0,225
525/2	0,366	0,494	± 0,030	0,464	0,524
525/3	0,730	0,986	± 0,040	0,946	1,026
525/4	1,102	1,487	± 0,050	1,437	1,537

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **690 nm**

690/1	0,148	0,200	± 0,020	0,180	0,220
690/2	0,377	0,509	± 0,030	0,479	0,539
690/3	0,748	1,009	± 0,040	0,969	1,049
690/4	1,111	1,500	± 0,050	1,450	1,550

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für / allowed tolerance for / tolerancia permisible para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56.

Merck KGaA

*Dr. S. Freu*

Qualitätskontrolle /  
Quality control / Control de calidad

Laborleiter / Head of Lab. /  
Jefe de laboratorio

Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Mercancia prectada fue producida en la Union Europea (Alemania)

# Chargenzertifikat Lot Certificate / Certificado del lote



Spectroquant® PhotoCheck  
Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck

Art.Nr. / Cat.No. / Art. Nro.	1.14693.0001
Charge-Nr. / Lot no. / Lote nro.	HC382327
Verwendbarkeit / Expiry date / Fecha de caducidad	2016/04/30
Photometer / Photometer / Fotómetro	Referenz / Reference / Referencia
Prüfer / Tester / Verificador	Fr. Brandner
Datum / Date / Fecha	2013/04/24
Datei / File / Fichero	1146930001_HC382327_EN

Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].  
Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].  
Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **445 / 446 nm**

Lösung / Solution / Solución	Extinktion 10-mm Küvette / Absorbance 10-mm cell / Absorbancia cubeta de 10 mm	Messwert Extinktion* Rundküvette / Result absorbance* round cell / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Toleranz / Tolerance / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0,148	0,199	± 0,020	0,179	0,219
445/2	0,366	0,495	± 0,030	0,465	0,525
445/3	0,741	1,000	± 0,040	0,960	1,040
445/4	1,111	1,500	± 0,050	1,450	1,550

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **520 / 525 nm**

525/1	0,152	0,205	± 0,020	0,185	0,225
525/2	0,366	0,494	± 0,030	0,464	0,524
525/3	0,730	0,986	± 0,040	0,946	1,026
525/4	1,102	1,487	± 0,050	1,437	1,537

Prüflösung für / Check Solution for / Solución de control para: **690 nm**

690/1	0,148	0,200	± 0,020	0,180	0,220
690/2	0,377	0,509	± 0,030	0,479	0,539
690/3	0,748	1,009	± 0,040	0,969	1,049
690/4	1,111	1,500	± 0,050	1,450	1,550

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.  
\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.  
\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

\*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für / allowed tolerance for / tolerancia permisible para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56.

Merck KGaA

*Dr. S. Freu*

Qualitätskontrolle /  
Quality control / Control de calidad

Laborleiter / Head of Lab. /  
Jefe de laboratorio

Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Mercancia preclada fue producida en la Union Europea (Alemania)

# Lot Certificate

## Chargenzertifikat / Certificado del lote



Spectroquant® PhotoCheck  
Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck

Cat.No. / Art.Nr. / Art. Nro.	1.14693.0001
Lot no. / Charge-Nr. / Lote nro.	HC547988
Expiry date / Verwendbarkeit / Fecha de caducidad	2018/01/31
Photometer / Photometer / Fotómetro	Reference / Referenz / Referencia
Tester / Prüfer / Verificador	Fr. Brandner
Date / Datum / Fecha	2015/03/11
File / Datei / Fichero	1146930001_HC547988_EN

Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].

Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].

Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **445 / 446 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Küvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundküvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Minimo	Maximum / Máximo
445/1	0.153	0.206	± 0.020	0.186	0.226
445/2	0.369	0.498	± 0.030	0.458	0.528
445/3	0.738	0.996	± 0.040	0.958	1.036
445/4	1.106	1.493	± 0.050 **	1.443	1.543

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **520 / 525 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Küvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundküvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Minimo	Maximum / Máximo
525/1	0.151	0.204	± 0.020	0.184	0.224
525/2	0.371	0.511	± 0.030	0.471	0.531
525/3	0.737	0.995	± 0.040	0.955	1.035
525/4	1.112	1.502	± 0.050 **	1.452	1.552

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **690 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Küvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundküvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Minimo	Maximum / Máximo
690/1	0.150	0.203	± 0.020	0.183	0.223
690/2	0.368	0.487	± 0.030	0.457	0.527
690/3	0.738	0.997	± 0.040	0.957	1.037
690/4	1.102	1.467	± 0.050 **	1.437	1.537

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Küvette über die Schichtdicke der Rundküvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion einzutragen.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

allowed tolerance for / \*\* ± 0.075 zulässige Toleranz für / tolerancia permisible para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56.

Merck KGaA

*Dr. S. Freu*

Quality control / Qualitätskontrolle / Control de calidad

Head of Lab. / Laborleiter /  
Jefe de laboratorio

Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Mercancía precitada fue producida en la Unión Europea (Alemania)

Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Germany): +49 6151 72-0

EMD Millipore Corporation – A division of Merck KGaA, Darmstadt, Germany

290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA Phone: (781) 533-6000

# Lot Certificate

## Chargenzertifikat / Certificado del lote



Spectroquant® PhotoCheck  
Spectroquant® PhotoCheck / Spectroquant® PhotoCheck

Cat.No. / Art.Nr. / Art. Nro.	1.14693.0001
Lot no. / Charge-Nr. / Lote nro.	HC547988
Expiry date / Verwendbarkeit / Fecha de caducidad	2018/01/31
Photometer / Photometer / Fotómetro	Reference / Referenz / Referencia
Tester / Prüfer / Verificador	Fr. Brandner
Date / Datum / Fecha	2015/03/11
File / Datei / Fichero	1146930001_HC547988_EN

Instrument: Reference Spectrophotometer Varian Cary 500; Lot EL 96073498 checked and calibrated using NIST-grey glass filters SRM 1930 and Holmiumoxide Solution Merck reference material Cat. No. 108166 [1].  
Meßgerät: Referenzspektralphotometer Varian Cary 500; Ser. Nr. EL 96073498 geprüft und kalibriert mit Graugläsern NIST SRM 1930 sowie Holmiumoxid Lösung Merck Referenzmaterial Art. Nr. 108166 [1].  
Instrumento: Espectrofotómetro de referencia Varian Cary 500; Núm. serie EL 96073498 probado y calibrado con filtros de vidrio gris NIST SRM 1930 así como solución de óxido de holmio de Merck material de referencia N° Art. 108166 [1].

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **445 / 446 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Kuvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundkuvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
445/1	0.153	0.208	± 0.020	0.156	0.226
445/2	0.359	0.498	± 0.030	0.458	0.528
445/3	0.738	0.996	± 0.040	0.956	1.036
445/4	1.100	1.493	± 0.050 **	1.443	1.543

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **520 / 525 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Kuvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundkuvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
525/1	0.151	0.204	± 0.020	0.154	0.224
525/2	0.371	0.501	± 0.030	0.471	0.531
525/3	0.737	0.995	± 0.040	0.955	1.035
525/4	1.112	1.502	± 0.050 **	1.452	1.552

Check Solution for / Prüflösung für / Solución de control para: **690 nm**

Solution / Lösung / Solución	Absorbance 10-mm cell / Extinktion 10-mm Kuvette / Absorbancia cubeta de 10 mm	Result absorbance* round cell / Messwert Extinktion* Rundkuvette / Resultado absorbancia* cubeta redonda	Tolerance / Toleranz / Tolerancia	Minimum / Mínimo	Maximum / Máximo
690/1	0.150	0.203	± 0.020	0.163	0.223
690/2	0.355	0.497	± 0.030	0.467	0.527
690/3	0.739	0.997	± 0.040	0.957	1.037
690/4	1.102	1.487	± 0.050 **	1.437	1.537

\* This value has been calculated from the absorbance of the 1 cm cell using the path length of the round cell and is entered as the desired.

\* Dieser Wert wird aus der Extinktion der 1 cm Kuvette über die Schichtdicke der Rundkuvette berechnet und ist als Sollwert Extinktion anzutragen.

\* Este valor ha sido calculado sobre la base de la absorbancia de la cubeta de 1 cm a través del espesor de capa de la cubeta redonda y ha de ser indicado como valor teórico de absorbancia.

allowed tolerance for / \*\* ± 0,075 zulässige Toleranz für / tolerancia permitida para / Spectroquant® NOVA 400

[1] J. C. Travis et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (2005), 34(1), 43-56

Merck KGaA

*Dr. S. Freu*

Quality control / Qualitätskontrolle / Control de calidad

Head of Lab. / Laborleiter /  
Jefe de laboratorio

Preceding indicated goods were produced within the European Community (Germany) / Vorgenannte Ware wurde innerhalb der EU produziert (Deutschland) / Mercancia precitada fue producida en la Union Europea (Alemania)


Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Germany); +49 6151 72-0

EMD Millipore Corporation – A division of Merck KGaA, Darmstadt, Germany

290 Concord Road, Billerica, MA 01821 USA Phone: (781) 533-6000

## **ANEXO N° 11**

Propuesta de protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible nova 60.

	<b>Protocolo para garantizar la validez de los resultados en el uso del fotómetro visible nova 60</b>	Código: LA 2019-01
		Fecha: junio de 2019
		Edición 1a
		Cambio # 0
		Página N° __ de __
<b>Facultad de Química y Farmacia. Universidad de El Salvador</b>		

1ª EDICION

	FECHA	FIRMA
ELABORADO POR: _____ Esperanza Carolina Beltrán Mejía		_____
REVISADO POR: _____ Raúl Antonio Laínez Rosales		_____
AUTORIZADO POR: _____ Lic. Henry Hernández Gestor de Calidad		_____

1. PROPOSITO

Establecer los aspectos críticos y las directrices implementadas en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas, con el fin de asegurar la calidad y confiabilidad de los resultados de ensayos realizados.

2. ALCANCE

Este procedimiento se aplica a todos los ensayos que se realicen en el Laboratorio Físicoquímico de Aguas.

3. RESPONSABLES

El Gestor del Laboratorio es responsable y tiene la autoridad para gestionar los recursos necesarios, con el fin de asegurar que los aspectos y lineamientos contemplados en el presente documento se cumplan.

El analista titular, debe verificar que se realicen las actividades de aseguramiento de calidad para los ensayos.

Los analistas del Grupo del Laboratorio son responsables de la aplicación de este procedimiento.

Analista titular: M.Sc. Carmen Polio

Analista suplente: Lic. Rosa Mirian Rivas

Gestor de calidad: Lic. Henry Hernández

4. PARAMETROS A ESTUDIAR

Descripción de las pruebas a desarrollar en el estudio

5. MUESTRAS

Aplica a todos los análisis de matrices de muestras de agua.

## 6. EQUIPOS INVOLUCRADOS

- Fotómetro Nova 60, marca Merck, serie 08060901
- UPS
- Computadora
- Impresora

## 7. DESCRIPCION DEL METODO ANALITICO

### 7.1. REACTIVOS

- No aplica

### 7.2. ESTANDARES

- 1 Set, Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001 con fecha de vencimiento vigente.

### 7.3. MATERIALES

- Papel Bond tamaño carta base 20
- Toallas de Papel Keene

### 7.4. INSTRUMENTACION

- Fotómetro Nova 60, marca Merck, serie 08060901

### 7.5. CONDICIONES AMBIENTALES

- El Técnico del Laboratorio realiza monitoreo de Temperatura y Humedad, de acuerdo a los lineamientos definidos en el procedimiento de Control de Ambiente del Laboratorio y se registra en el formato de Verificación de Control de Ambientes.
- Realiza la gestión de residuos, de acuerdo a los lineamientos establecidos en su Sistema de Gestión Ambiental y de manera particular, para el Laboratorio en el procedimiento de Eliminación de desechos.
- Los analistas asignados para realizar las actividades de monitoreo y seguimiento de las condiciones ambientales, son responsables de informar al Gestor y/o Jefe de Laboratorio de cualquier desviación o no conformidad con los parámetros de aceptación establecidos.
- En tal caso, se documenta la No conformidad en el respectivo formato y se definen las acciones pertinentes, de acuerdo al Procedimiento de Acciones Correctivas y Preventivas.

### 7.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL USO DE REACTIVOS

- Referirse a MSDS del set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001, nunca utilizar fuera del tubo, peligro de corte

### 7.7. PREPARACION DEL ESTANDAR

- No aplica

### 7.8. PREPARACION DE LA MUESTRA

- No aplica

## 7.9. PROCEDIMIENTO

### A. Seguimiento del desempeño del personal

Como parte de la evaluación del programa de inducción, la práctica rutinaria de Control de Calidad y las pruebas interlaboratorios, se realiza el análisis de respetabilidad y reproducibilidad de los resultados por duplicado, de un número determinado de muestras naturalmente contaminadas.

Para los métodos cuantitativos, el criterio de cumplimiento de los resultados de este ejercicio corresponde, a los parámetros establecidos por el método normalizado, con relación a las variables de respetabilidad, reproducibilidad y proporcionalidad. A partir de estos datos se construyen las Cartas de Repetibilidad de cada analista y la Carta de Reproducibilidad del Laboratorio. Este seguimiento permite detectar eventuales necesidades de reentrenamiento de personal, actualización, etc.

Para los métodos cualitativos, el criterio se fundamenta en ensayos de porcentaje de recuperación y una concordancia entre el resultado del mismo entre duplicados, corridos bajo condiciones de repetibilidad o reproducibilidad.

Ensayos Interlaboratorio: se participa en ensayos interlaboratorios, con el fin de evaluar su desempeño en condiciones de reproducibilidad frente a otros laboratorios, lo que permite demostrar la competencia técnica, de manera integral.

### B. Control de la información

Como parte de las actividades de revisión de informes de resultado, el gestor verifica la concordancia de los datos primarios de los ensayos, realización de cálculos (si aplica) y los relaciona con el reporte entregado por los analistas.

Estos resultados alimentan la base de datos, la cual tiene tres tipos de usuarios: Un Técnico, quien ingresa toda la información relacionada con la muestra y su trazabilidad a la hoja de datos crudos; un usuario Analista, quien luego de ejecutar el ensayo, introduce los resultados y los parámetros de aceptación y rechazo; y un usuario Administrador, quien es el único autorizado para realizar modificaciones al Informe de Resultados y tiene el panorama general de la información que contiene la base de datos. El manejo y acceso es controlado por firmas, que, al ser ingresadas, corresponden a un usuario y permiten el acceso a los diferentes niveles de información.

El manejo los datos se encuentra definido en los siguientes procedimientos: para la recepción, manejo, conservación y almacenamiento de muestras; para la elaboración y modificación de informes.

Los equipos de cómputo (hardware) que albergan los Datos del Laboratorio, es objeto de mantenimiento periódico. Así mismo el laboratorio tiene establecido un procedimiento de control de ingresos que se cumplirá en los casos que aplique.



C. El procedimiento de verificación a seguir es el siguiente:

- Acceder al menú configuración
- Llamar el sub menú configuración
- Llamar el sub menú AQS-funciones
- Entrar la contraseña (de fábrica 0000)
- Llamar el sub menú standarts-AQS
- Llamar el sub menú PhotoCheck
- Elegir input
- Seleccionar 445-1 y entrar el valor de absorbancia para 445-1
- Entrar la tolerancia para 445-1 ( $\pm 0.020$ )
- Seleccionar el siguiente patrón 445-2, de esta manera ingresar todos los patrones PhotoCheck y sus tolerancias.
- En el submenú PhotoCheck patrones acceder a la opción output
- Seleccionar la forma de presentación en pantalla.
- Acceder al menú configuraciones
- Llamar el sub menú AQS-check
- Llamar el sub menú medidor Nota: El display del equipo muestra un mensaje solicitando L1 que son tubos parte del kit PhotoCheck.
- Colocar la cubeta (celda) L1, luego de la lectura automática solicitara L2.
- Luego el equipo solicitara los patrones en orden y mostrará la absorbancia una vez efectuada la lectura de la cubeta, se recopilan los datos en una tabla según corresponda a cada patrón.
- Ingresar los datos a los registros de cartas control para evaluar su comportamiento en el tiempo.
- Repetir el procedimiento de acuerdo al programa de verificaciones

#### D. Revisión de informes de resultados

La primera revisión de los resultados de los informes es responsabilidad del equipo Técnico e involucra las actividades definidas en el Control de datos del presente documento y adicionalmente una revisión en cuanto a forma, identificación del cliente, tipo de muestra, entre otros, es decir, se revisa de manera integral.

Posteriormente, el Informe de Resultados se somete a una segunda revisión por parte del Gestor del Laboratorio, quien nuevamente verifica la información registrada y libera el informe mediante su firma.

En caso de ser necesario modificar un Informe de Resultados, la solicitud debe ser gestionada por el Gestor, a quienes son usuarios autorizados a esta actividad. Los lineamientos para realizar dichos cambios se definen en el procedimiento para la elaboración y modificación de informes.

#### 7.10. CALCULOS

Prueba estadística	Actividad	Diagnostico
a. Análisis estadístico de la respuesta lineal	Graficar respuesta obtenida en la medición vrs. Concentración verdadera.	Evalúa la forma general del diagrama de dispersión.

b.	Determinar el comportamiento de la desviación estándar de los resultados	Graficar el comportamiento de la desviación estándar frente a la concentración y valores ajustados con una línea recta, utilizando mínimos cuadrados ordinarios.	Verificar si el p-valor de la pendiente es significativo (es decir, $< 0.01$ )
c.	Ajustar el propuesto y $R^2$ ajustado	Realizar el ajuste del modelo propuesto y evaluar $R^2$ ajustado. Aunque es estadística de tendencia.	El valor de la pendiente debe estar cerca de 1.
d.	Examinar los residuos para verificar si la respuesta es aleatoria	Lo ideal es que la línea cero pase a través de la media de los residuos de cada tubo. En tal caso, habrá una dispersión aleatoria de los puntos. Si existe un patrón distinto (p. Ej., Parábola u onda sinusoidal), es probable que el modelo no sea adecuado.	La aparición de un “efecto trompeta” indica que la desviación estándar de las respuestas puede presentar una tendencia con la concentración.
e.	Evaluar el p-valor de la pendiente o cualquier término de orden superior)	Para los datos de calibración, el (y término de x siempre será significativo (es decir, el valor p del término debe ser $< 0.01$ ).	Para que los modelos de orden superior sean apropiados, los coeficientes de los términos adicionales también deben ser significativos
f.	Realizar una prueba de falta de ajuste (lack-of-fit o LOF)	Si el valor de p es $< 0.05$ , entonces el modelo no es adecuado.	La forma del patrón residual se debe usar para ayudar a seleccionar un modelo alternativo para ser probado
g.	Graficar y evaluar el intervalo de predicción.	Este paso importante indicará la Incertidumbre en las estimaciones de la muestra que se derivan de esta curva.	El ancho del intervalo dependerá del ruido de los datos y del nivel de confianza que se haya elegido.

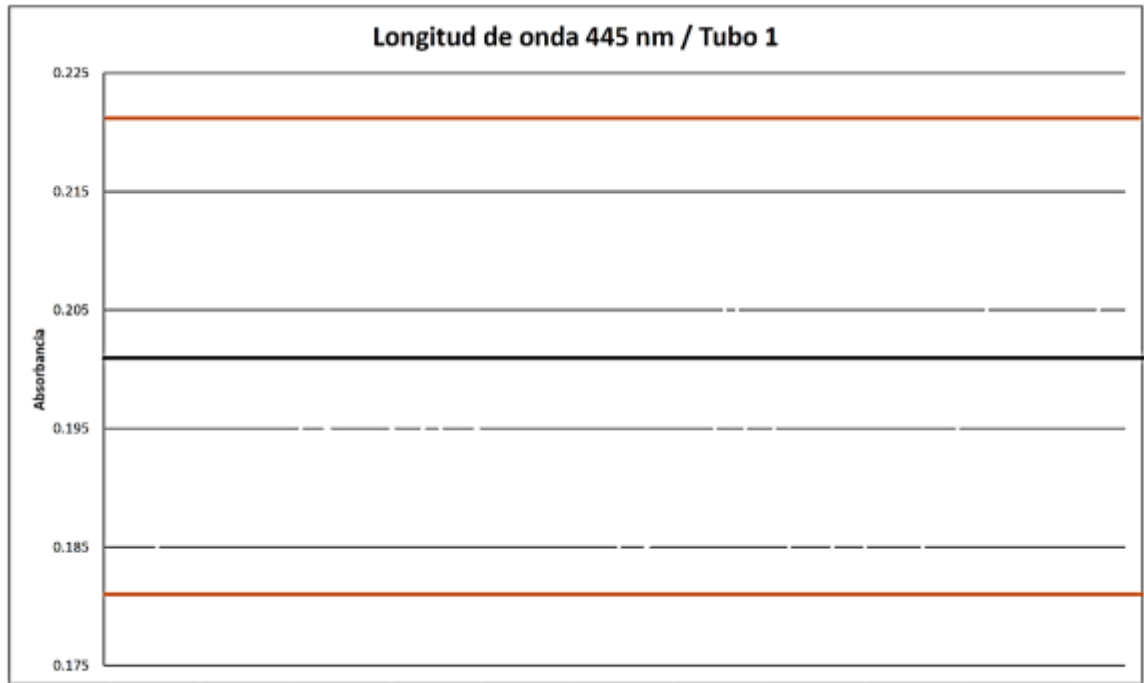
8. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A EVALUAR  
No aplica

9. CRITERIOS DE ACEPTACION  
No aplica

10. REFERENCIAS

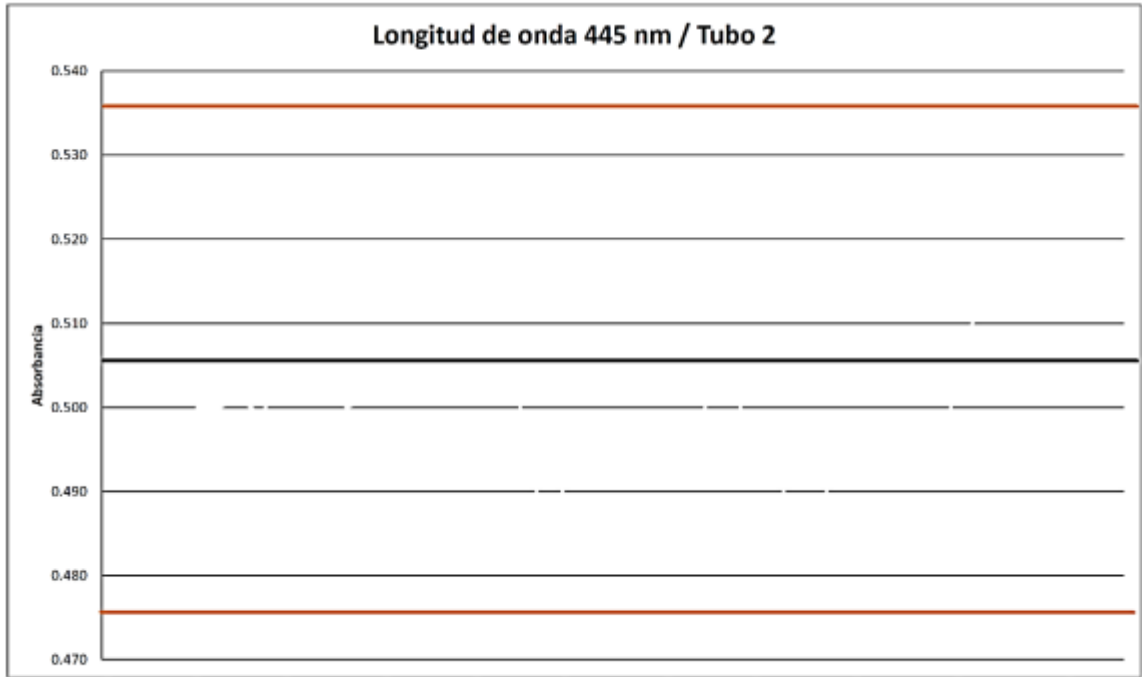
Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración –ISO/IEC 17025:2017. ICONTEC.

Todos los valores de absorbancia de cada tubo a cada longitud de onda se registran en las cartas control a continuación



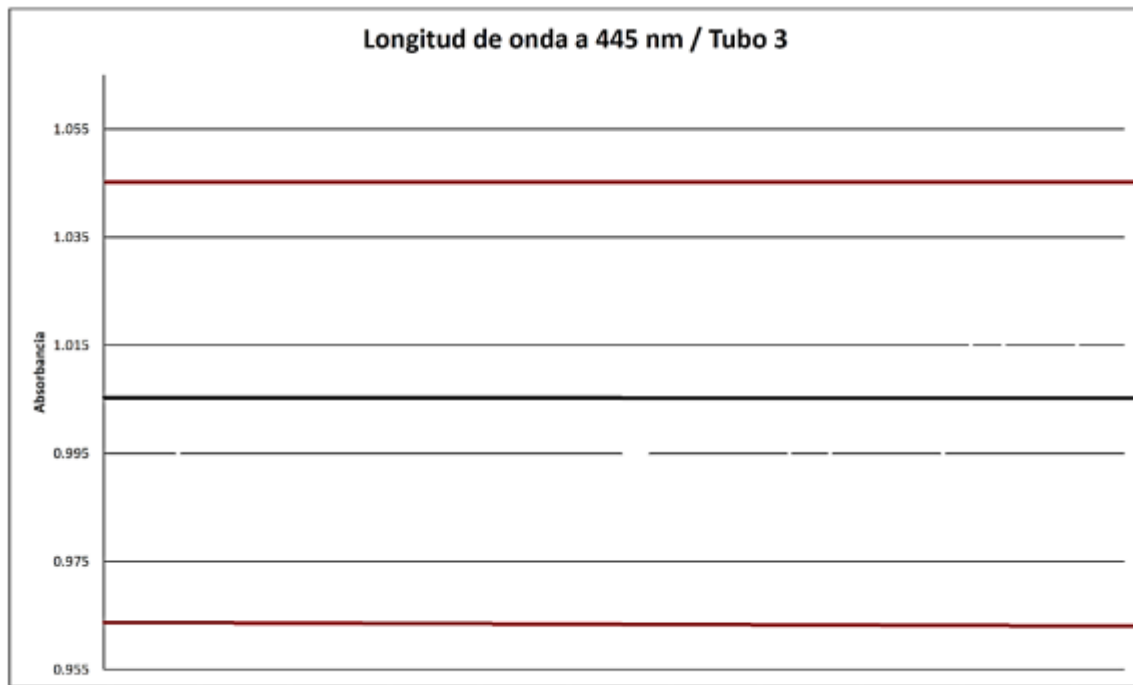
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



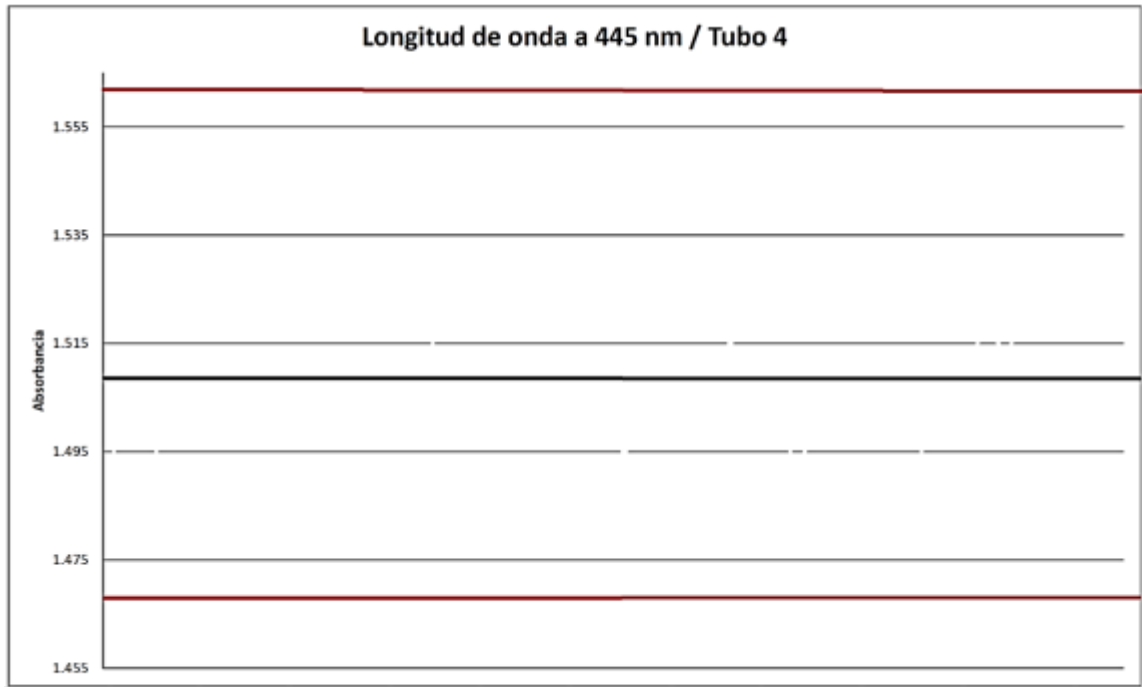
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



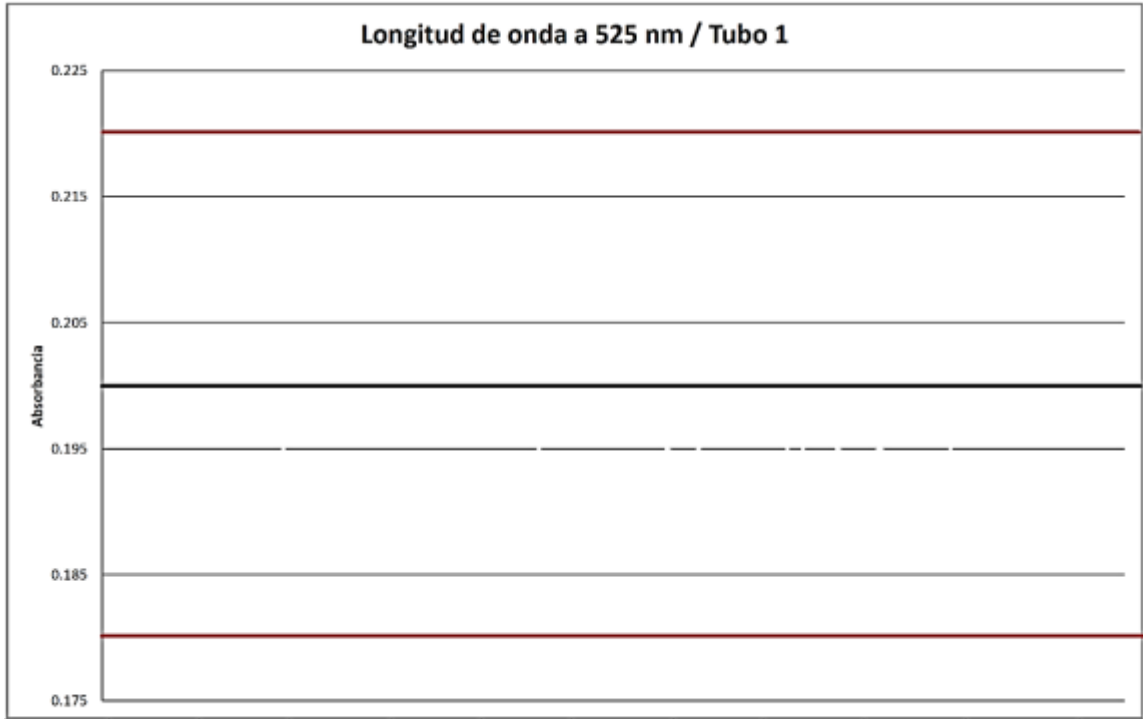
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



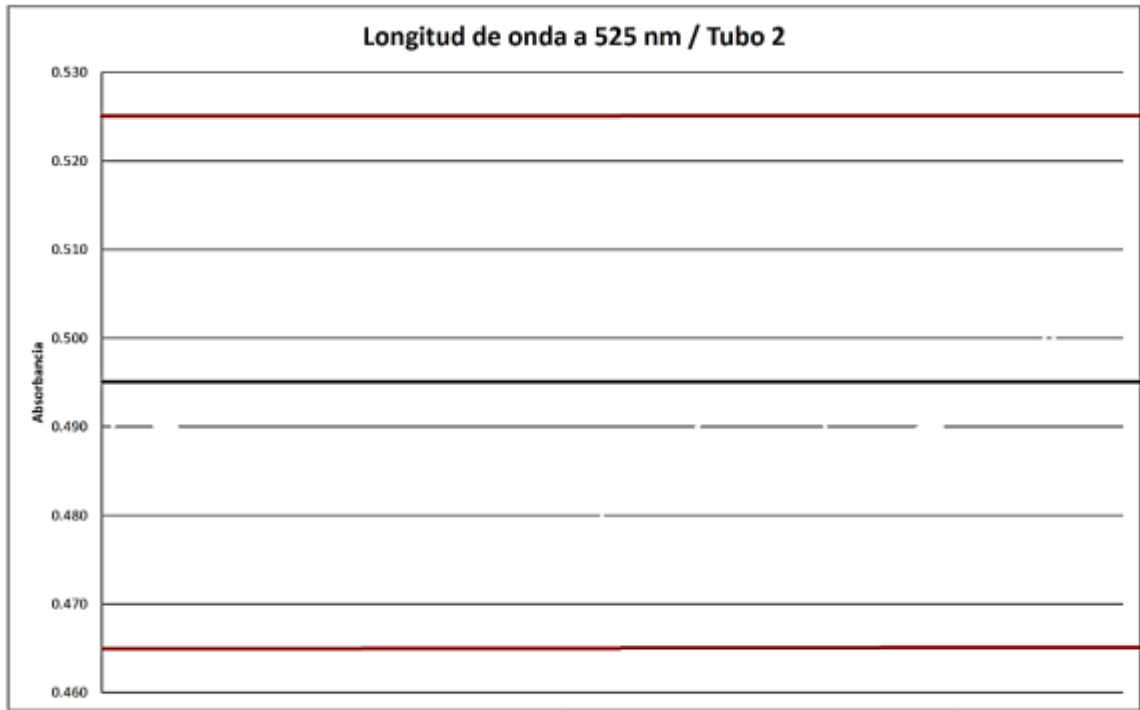
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

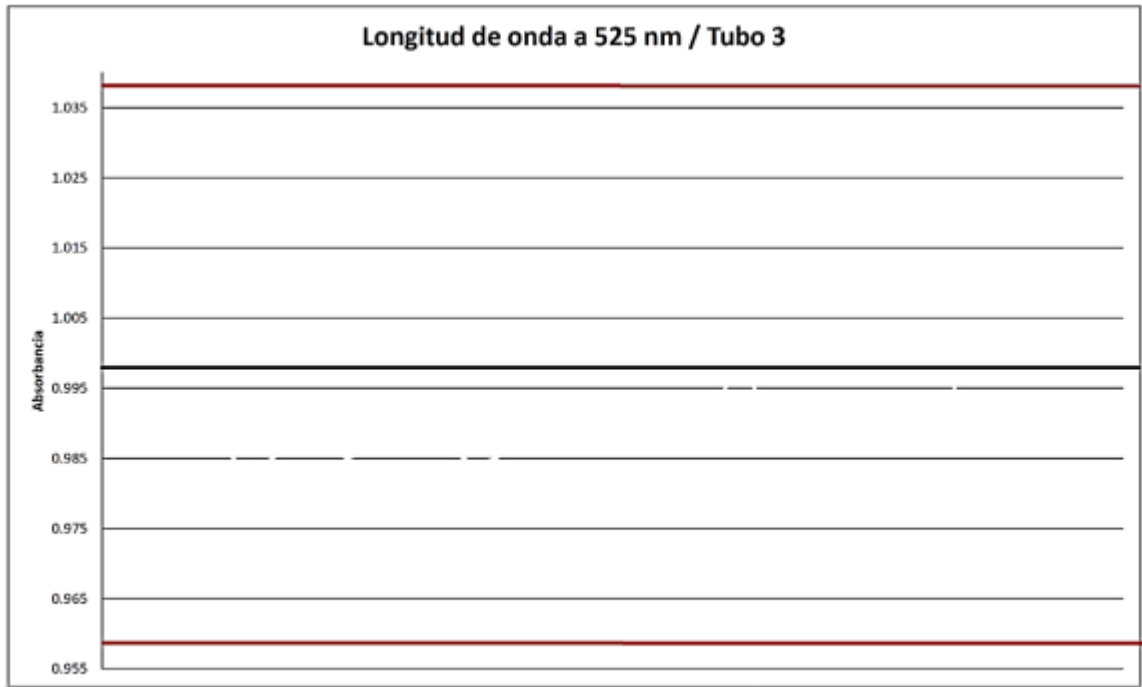
Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

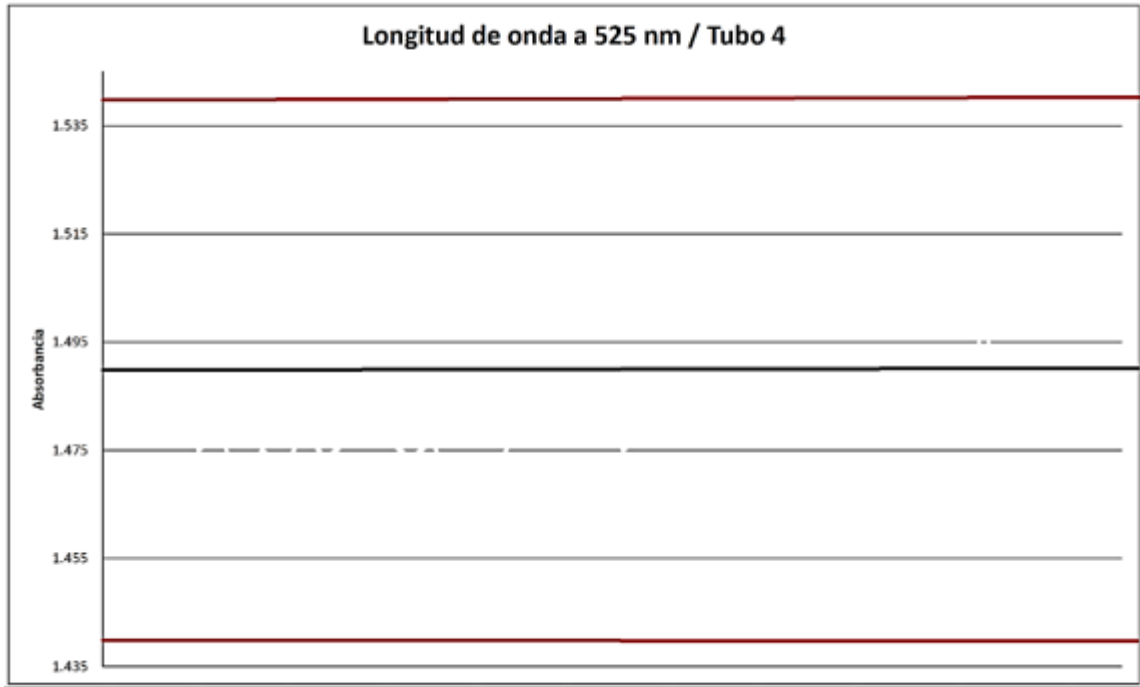
Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			





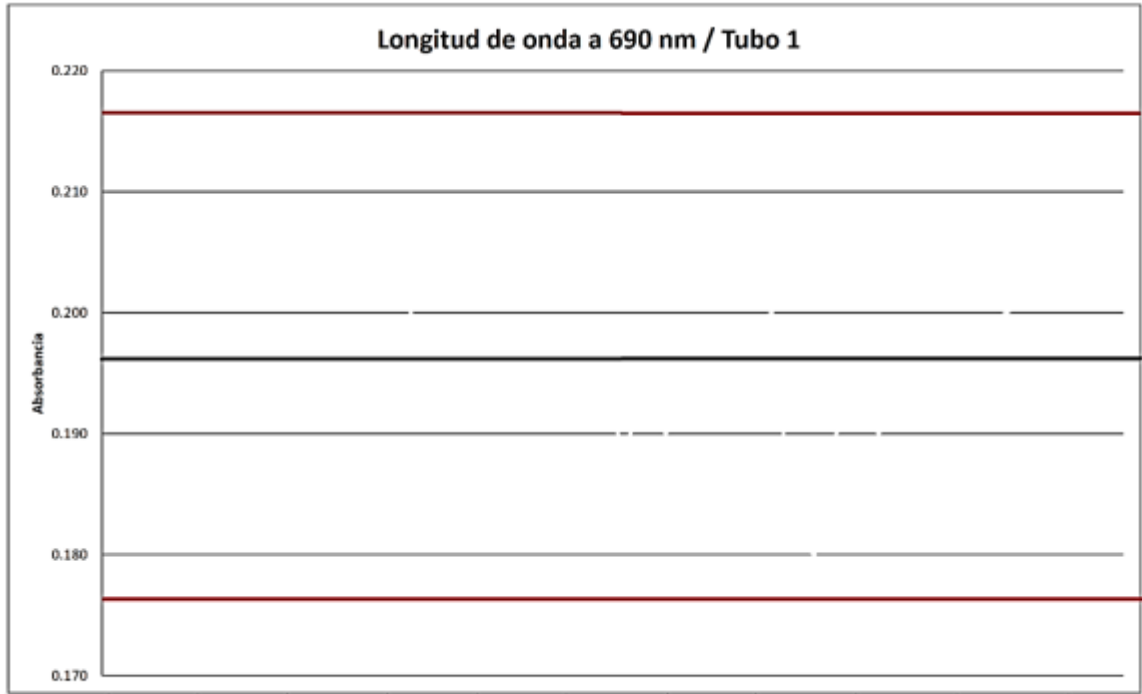
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



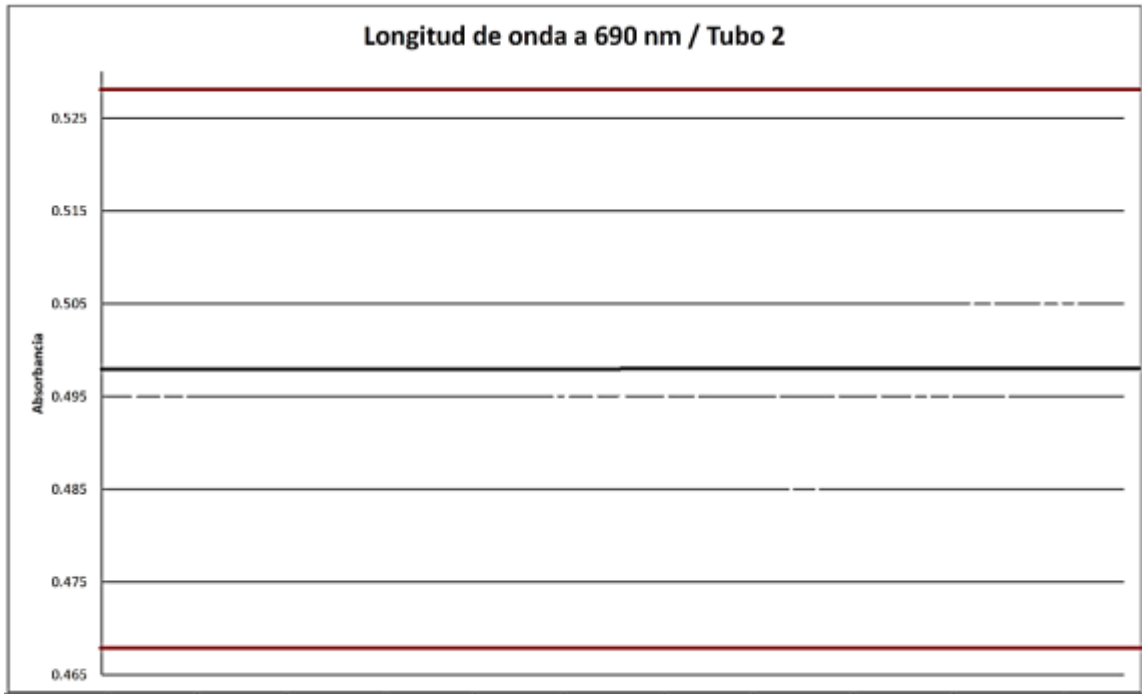
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



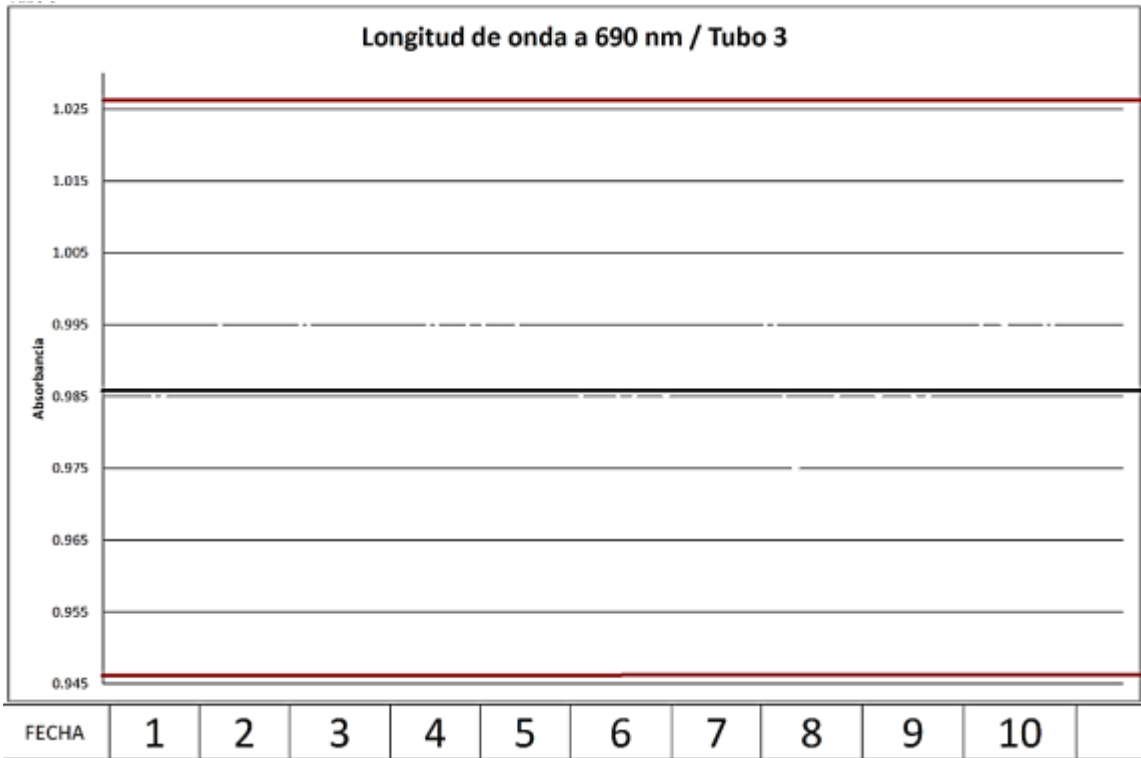
FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

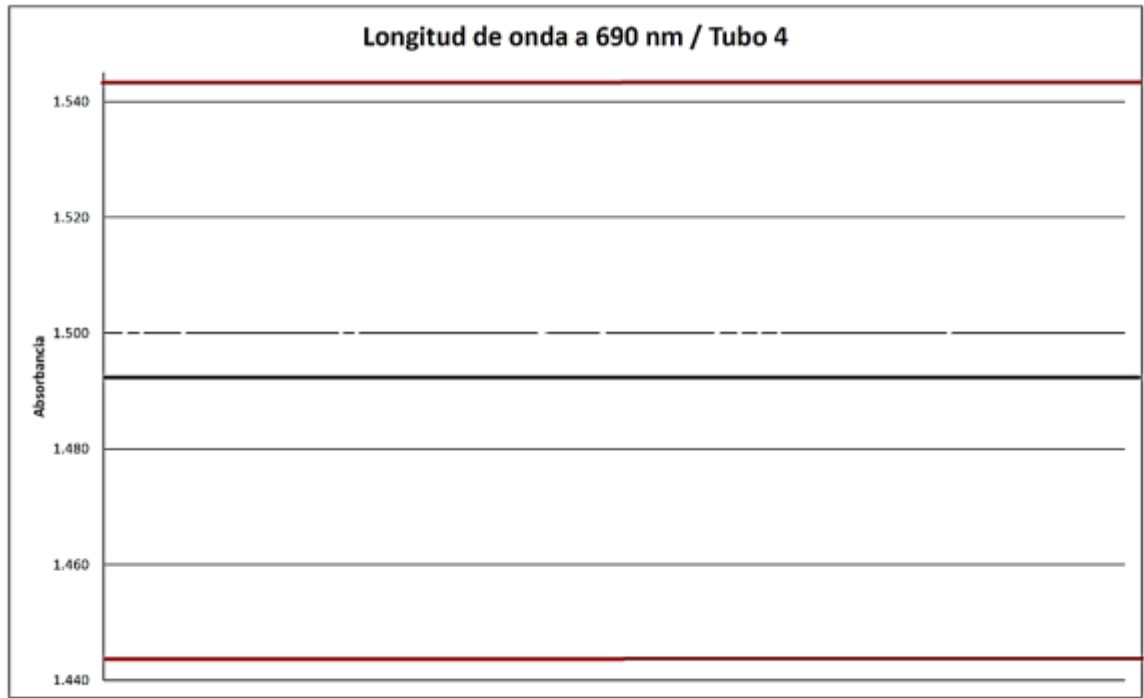


FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			



FECHA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Set Spectroquant® PhotoCheck, 1.14693.0001			Lote:
Numero	Fecha	Absorbancia	Analista
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			