

S.E.P.

Instituto

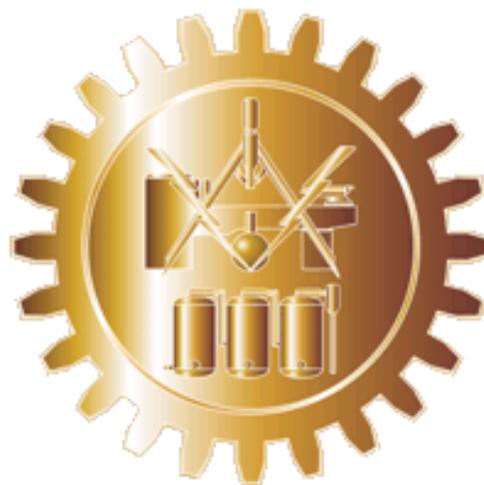
S.E.S.

Tecnológico

de

D.G.E.S.T.

Aguascalientes



“Caracterización de líquidos para ser usados como  
Materiales de Referencia Certificados en densidad”

T E S I S

Para Obtener el Grado de:  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

PRESENTA:

Ing. Julio César Díaz Jiménez

Asesores:

M.C. Luís Omar Becerra Santiago

Ing. Luz Ma. Centeno González

Dra. Florianne Castillo Borja

Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez

Aguascalientes, Ags., Febrero de 2007.



## ÍNDICE

ÍNDICE	2
RESUMEN	4
AGRADECIMIENTOS	5
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>8</b>
1.1 MATERIALES DE REFERENCIA	8
1.2 OBJETIVOS	10
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	10
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	10
1.3 JUSTIFICACIÓN	11
1.4 ALCANCES Y LIMITACIONES	11
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>12</b>
2.1 MARCO TEÓRICO	12
2.2 JERARQUÍA DE MATERIALES DE REFERENCIA	14
2.3 MATERIALES DE REFERENCIA PARA DENSIDAD	15
2.4 TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA	15
2.5 APLICACIONES	16
2.6 CRITERIOS DE SELECCIÓN	16
2.7 ADQUISICIÓN	18
2.8 RECEPCIÓN	20
2.9 REGISTRO Y ETIQUETADO	21
2.10 ALMACENAMIENTO	22
2.11 MANEJO	23
2.12 USO DE LOS MRC	23
<b>III. METODOLOGÍA, MATERIALES Y EQUIPOS</b>	<b>24</b>
3.1 METODOLOGÍA	24
3.2 PLANEACIÓN DEL PROYECTO	26
3.2.1 TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO	26
3.2.2 RECOLECCIÓN DEL MATERIAL PARA COMENZAR	26
3.2.3 TIEMPO DE VIDA DEL MATERIAL DE REFERENCIA	27
3.2.4 MATERIALES MATRÍZ	27
3.2.5 MATERIALES SINTÉTICOS	27
3.3 ALCANCE DEL PROYECTO (PARA LOS MR)	28
3.4 ESTUDIO DE VIABILIDAD DEL MR	28
3.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MR	29
3.5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS SELECCIONADOS.	30
3.5.2 SELECCIÓN Y ADQUISICIÓN DE LÍQUIDOS Y RECIPIENTES PARA ALMACENAMIENTO Y VENTA	31
3.5.2.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL	31
3.5.2.2 CANTIDAD DEL MATERIAL	31
3.5.2.3 PREPARACIÓN	32
3.5.3 PRUEBAS DE ESTABILIDAD Y HOMOGENEIDAD	35



---

3.5.3.1	PROCEDIMIENTO PARA MEDICION DE LA DENSIDAD	35
3.5.3.2	CÁLCULO DE LA DENSIDAD E INCERTIDUMBRE	36
3.5.4	SELECCIÓN DE LOS LÍQUIDOS MÁS APROPIADOS	44
3.5.5	MEDICIÓN DE TENSION SUPERFICIAL DE LOS LIQUIDOS	44
3.5.5.1	MÉTODO	45
3.5.5.2	LOCALIZACIÓN DEL MENISCO	48
3.5.6	MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD DE LOS LÍQUIDOS	49
3.5.7	CARACTERIZACIÓN EN DENSIDAD DE LOS LÍQUIDOS	50
3.5.7.2	PESADA DEL SÓLIDO INMERSO EN EL LÍQUIDO	51
3.5.8	ENVASADO Y ETIQUETADO	55
3.5.9	ELABORACIÓN DEL CERTIFICADO	56
3.5.10	MEDICIONES DE SEGUIMIENTO	57
3.6	MATERIALES Y EQUIPOS	58
3.7	DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	59
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>60</b>
4.1	ESTABILIDAD Y HOMOGENEIDAD	60
4.2	MEDICION DE LA VISCOSIDAD	66
4.3	TENSIÓN SUPERFICIAL	66
4.4	SISTEMA NACIONAL DE DENSIDAD	68
4.5	SISTEMA DE CALIDAD	69
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
<b>VI.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>74</b>
ANEXO A		76
ANEXO B		77
ANEXO C		105
ANEXO D		107
ANEXO E		109



---

*Caracterización de líquidos para ser usados como materiales de referencia certificados en densidad*

**RESUMEN**

Julio César Díaz Jiménez

En el presente proyecto se desarrolló un sistema de calidad, el cual consta de 7 carpetas. Con dicho sistema de calidad se marcan los lineamientos necesarios para la selección, caracterización y actividades necesarias, para obtener un nuevo material de referencia. El sistema se basa en normas mexicanas y en una guía internacional, en cuanto a materiales de referencia en densidad es el primero en el país y se consideró por varios revisores expertos en el tema de los materiales de referencia como completo. Dicho sistema cuenta con una metodología para analizar los resultados para las pruebas de estabilidad y homogeneidad que se realizó específicamente para dicho fin.

Además de la caracterización en densidad de diferentes líquidos, generando una escala con diferentes valores en densidad para la calibración de densímetros, los cuales son estables y homogéneos para otorgar al cliente un tiempo de vida de 5 meses. La selección de los mismos se llevó a cabo de manera minuciosa y el análisis se realizó con la ayuda del programa que se desarrolló para este propósito (ProgDen) y que quedó en el sistema de calidad. Del resultado de estas pruebas se tienen los siguientes materiales de referencia certificados que estarán a la venta al público en CENAM próximamente, además de los que ya se tenían anteriormente:

- N-Nonano
- Pentadecano
- Ciclohexano
- Etilenglicol
- Glicerina
- Ácido Fosfórico
- Tetracloroetileno

A dichos líquidos también se les realizó la medición de la viscosidad, dicho valor se podrá agregar en el certificado del material de referencia, el informe de los valores de la viscosidad de dichos líquidos fue en tres puntos de temperatura

Se desarrolló un procedimiento para la medición de la tensión superficial mediante el método de pesada hidrostática, del cual aun no se obtiene una incertidumbre aceptable (al menos  $1 \times 10^{-3}$  mN/m), sin embargo ya que la tensión superficial depende de la temperatura se logró calcular valores para los líquidos seleccionados, mediante la aplicación de una correlación que depende del valor de densidad, asignando un valor de tensión superficial acompañado de una incertidumbre aceptable ( $1 \times 10^{-4}$  mN/m).

Dra. Florianne Castillo Borja  
M.C. Luis Omar Becerra Santiago

Dirigida por:  
Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez  
Ing. Luz Ma. Centeno González



---

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por la vida y el tiempo prestados*

*A mi ángel*

*A mis padres, hermanos y sobrinos*

*Al Dr. Rodolfo Trejo Vázquez portavoz de una cadena de esperanza.*

*A mis Asesores:*

*Florianne Castillo Borja*

*Luís Omar Becerra Santiago*

*Ulises Iván Bravo Sánchez*

*Luz Ma. Centeno González*

*A mis colaboradores:*

*Luís Manuel Peña Pérez*

*Arturo Daued Mendoza*

*Francisco Díaz*

*Jorge Nava Martínez*



---

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. H&D Fitzgerald Ltd	2
Tabla 2. Paragon Scientific Ltd	2
Tabla 3. National Institute of Standards Technology	2
Tabla 4. Estructura de la comisión 1922.	6
Tabla 5. Fabricantes y suministradores de MRC.	11
Tabla 6. Contenido básico de una etiqueta y registro.	14
Tabla 7. Lista primaria de líquidos seleccionados con los valores de densidad deseados.	25
Tabla 8. Segunda lista de líquidos.	26
Tabla 9. Tercer lista de líquidos	27
Tabla 10. Valores de viscosidad de los líquidos a 20°C.	43
Tabla 11. Pesadas en el agua	46
Tabla 12. Contenido de las etiquetas de los MRC.	48
Tabla 13. Líquidos utilizados.	50
Tabla 14. Materiales, equipos y accesorios.	51
Tabla 15. Resultados en densidad de los líquidos analizados en el densímetro digital a 20°C.	52
Tabla 16. Resultados del análisis de estabilidad y homogeneidad de los líquidos a 20°C.	53
Tabla 17. Valores de viscosidad de los líquidos candidatos a MRC.	58
Tabla 18. Presupuesto de incertidumbres.	59
Tabla 19. Resultados de la tensión superficial de los líquidos mediante correlación. Datos a 20°C.	60
Tabla 20. Resultados de las mediciones en el patrón nacional de densidad de los líquidos seleccionados a 20°C.	60



---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama general para la caracterización de MR para densidad.	23
Figura 2. Gráfico de escala de líquidos para densidad.	27
Figura 3. Pantalla 1 del programa datos generales y resultados de las lecturas.	31
Figura 4. Pantalla 2 del programa análisis estadístico, de homogeneidad y estabilidad.	33
Figura 5. Pantalla 3 del programa, Histórico de las mediciones y resultado final.	34
Figura 6. Pantalla 4 del programa, grafica de resultados.	35
Figura 7. Diagrama de flujo del Programa	36
Figura 8. Sistema de Medición.	40
Figura 9. Diagrama de la ubicación del menisco.	41
Figura 10. Ejemplo de la alineación del menisco.	42
Figura 11. Sistema de pesada Hidrostática	44
Figura 12. Comportamiento de las mediciones en densidad del i-Octano.	53
Figura 13. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Nonano.	54
Figura 14. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Decano.	54
Figura 15. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Pentadecano.	55
Figura 16. Comportamiento de las mediciones en densidad del Etilenglicol.	55
Figura 17. Comportamiento de las mediciones en densidad del Trietilenglicol.	56
Figura 18. Comportamiento de las mediciones en densidad del Ac. Fósforico al 75%.	56
Figura 19. Comportamiento de las mediciones en densidad del Ciclohexano.	57
Figura 20. Comportamiento de las mediciones en densidad del Tetracloroetileno.	57
Figura 21. Resultados de tensión superficial del etanol.	59
Figura 22. Mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Nonano.	61
Figura 23. Mediciones en el patrón nacional de densidad del etilenglicol.	61
Figura 24. Mediciones en el patrón nacional de densidad del tetracloroetileno.	61
Figura 25. Mediciones en el patrón nacional de densidad del Ciclohexano.	62
Figura 26. Mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Pentadecano.	62



---

## I. INTRODUCCIÓN

La metrología es la ciencia de las mediciones [2], es una herramienta que ha adquirido importancia en la vida cotidiana, es aplicada por organismos públicos y privados, y surge a partir de las necesidades primarias del hombre ya constantemente utiliza los sentidos (vista, oído, olfato, gusto y tacto) haciendo uso intenso de ellos, es decir, hay un constante flujo de sensaciones. El trabajo de la metrología es describir en forma ordenada estas experiencias.

### 1.1 MATERIALES DE REFERENCIA

Un Material de Referencia (MR) es un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas que permiten su uso para [9]:

- Calibrar un aparato o instrumento.
- Calibrar el método analítico del instrumento.
- Asignar valores a un material o sistema.

Los MR han sido considerados esenciales para la calibración y comprobar la operación correcta del equipo usado para la determinación de características fisicoquímicas. Todavía hasta los años 70, el mantenimiento de los MR puros y los medios de verificar sus características conforme se usaba equipo de tecnología avanzada, eran la prerrogativa de muchos laboratorios nacionales de estándares. En los últimos 36 años, muchos laboratorios de estándares han limitado o eliminado su actividad en la producción de materiales de referencia. Además existía en estos laboratorios poca actualización y el estado del arte con respecto a MR era pobre. Actualmente ha surgido nuevamente el interés por el desarrollo de los MR, una razón es la disponibilidad de una lista de materiales de gran pureza de fuentes comerciales y la facilidad con las cuales se puede determinar dicha pureza. Una segunda razón es la disponibilidad de instrumentos, calibrados con patrones nacionales, para medir cantidades fundamentales tales como tiempo, temperatura, longitud, frecuencia, y la tensión eléctrica de forma digital que ha permitido las calibraciones usando los MR que sustituirán en muchos instrumentos la calibración eléctrica o calibración interna. Así mismo, la digitalización ha permitido la automatización de los procesos de mediciones haciéndolos más exactos y disminuyendo el tiempo. De igual forma si tales dispositivos automatizados no son comprobados con MR adecuados, pueden dar resultados reproducibles pero con errores sistemáticos grandes, conduciendo a resultados pobres. Los materiales de referencia certificados (MRC) son investigados con mayor interés gracias a las necesidades del presente así como del surgimiento de nuevos patrones que no habían sido redefinidos, tal es el caso del kilogramo y el mol. [1]

Los MR se utilizan en la calibración de equipos porque es necesario contar con alguna referencia que indique el valor verdadero que el equipo tiene que entregar con una cierta incertidumbre, la cual se define como: Parámetro



asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando [2]. La incertidumbre es especificada por el usuario o por el productor de los MR.

Los MR tienen varias aplicaciones y de acuerdo a la necesidad de la tarea es el MR que se ocupa. Éstos pueden usarse para determinar propiedades físicas y químicas, y pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso. En este proyecto se caracterizaron los MR en estado líquido. Porque son los que se usan para la calibración y ajuste de densímetros digitales.

Los MR son importantes, ya que son un componente clave de todo programa de calidad y son utilizados en todo el mundo, a continuación se enlistan los MR en densidad de algunos institutos reconocidos mundialmente, tales como: H&D Fitzgerald del Reino Unido, Paragon Scientific Ltd de Birkenhead ó National Institute of Standard Technology (NIST) de EUA.

Tabla 1. H&D Fitzgerald Ltd [6]

[7]

Líquido	Densidad @ 20°C (kg/m <sup>3</sup> )
2,2,4 trimetilpentano	691.87
Dodecano	748.89
Base lube oil	869.64
Etanol en agua	985.41
Agua	998.20
Dimetilofalato	1191.47
Dextrosa en Agua	1037.00
Bromuro de Na en agua	1264.07
Cloruro de Cesio	1524.79
Tetracloroetileno	1622.69

Tabla 2. Paragon Scientific Ltd

Líquido	Densidad @ 20°C (kg/m <sup>3</sup> )
PS-DEN1-100	847.20
PS-DEN2-100	888.40
PS-DEN3-100	805.70
CRM-DEGA-2	737.00
CRM-DEKR-1	799.00
CRM-DEGO-2	832.00
CRM-DEGO-3	836.00
CRM-DELU-1	882.00

Tabla 3. NIST [8]

Líquido	Densidad @ 20°C (kg/m <sup>3</sup> )
Tolueno	871.476
2,2,4 trimetilpentano	695.969



---

Así mismo los MR son importantes en diversos sectores, por ejemplo: en el campo de la medición analítica se recurre a los MR para garantizar la exactitud y ajustarse a un sistema válido de mediciones. La exactitud es la concordancia entre el resultado de una medida y el valor verdadero de la cantidad que se ha medido, una buena exactitud es una premisa básica de todo análisis. Existen tres caminos para conseguir la exactitud en los métodos de medición:

- Por comparación con otro método que se considera como referencia.
- Por comparación con otros laboratorios (ejercicios de comparación ínter laboratorios).
- Mediante el empleo de materiales de referencia certificados.

Si no se cuenta con métodos de medición que puedan entregar resultados exactos, se puede tener problemas serios en donde se esté aplicando la medición, por ejemplo; el problema de calidad en los laboratorios se traduce en una incertidumbre menor o mayor en sus resultados. El origen de esta incertidumbre es diverso, pudiendo provenir de la metodología utilizada, del error humano, de la instrumentación o de la complejidad de la muestra a analizar. La función principal de los MR es ofrecer a los usuarios una base para la obtención de medidas exactas en tales métodos de medición.

La mayoría de los resultados de las mediciones se hacen trazables a los MR en su papel como estándares accesibles para las realizar las mediciones [12]. La trazabilidad indica la vinculación del valor de un patrón o de un resultado de medición, a los patrones nacionales e internacionales por medio de comparaciones en las cuales se asocian las incertidumbres. Los valores certificados pueden hacerse trazables a las unidades del SI o a otras unidades internacionalmente convenidas durante la producción y/o la certificación.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar un procedimiento basado en normas mexicanas para la selección y caracterización, de los líquidos a utilizar como materiales de referencia en densidad. Así como generar una escala con diferentes puntos en densidad para la calibración de densímetros.

### **1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Analizar las propiedades físicas y químicas de líquidos candidatos a MRC.
- Desarrollar e implementar un método para la medición de la tensión superficial de líquidos.
- Medir la densidad, tensión superficial y viscosidad de los líquidos seleccionados.



---

### **1.3 JUSTIFICACIÓN**

En diferentes sectores del país se usan densímetros digitales, los cuales requieren de referencias en densidad con una incertidumbre de algunas partes por millón (ppm) y con trazabilidad al sistema internacional, para la calibración de dichos instrumentos únicamente se dispone de la densidad del aire ( $0,001\ 2\ \text{g/cm}^3$  a  $20\ ^\circ\text{C}$  y  $101\ 325\ \text{Pa}$ ) y de la densidad del agua ( $0,998\ 2\ \text{g/cm}^3$  a  $20\ ^\circ\text{C}$  y  $101\ 325\ \text{Pa}$ ) como MR, por lo que este proyecto contempla la caracterización de líquidos en densidad, los cuales servirán para la calibración de este tipo de instrumentos con una distribución de puntos en  $0,7$ ;  $0,8$ ;  $0,9$ ;  $1,0$ ;  $1,2$ ;  $1,5$ ; y  $1,7\ \text{g/cm}^3$ , mediante el desarrollo de un sistema de calidad basado en normas mexicanas.

### **1.4 ALCANCES Y LIMITACIONES**

Se trabajó con los materiales seleccionados para cubrir una escala en densidad de  $0,7$  a  $1,7\ \text{g/cm}^3$ , caracterizándolos en densidad, viscosidad y tensión superficial. Además se analizó su estabilidad, homogeneidad, y otras características (reactividad, volatilidad, costos). Solamente se seleccionaron líquidos puros y se manejaron condiciones ambientales, monitoreadas en todo instante.



---

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 MARCO TEÓRICO

La ciencia y la tecnología dependen en gran medida de la disponibilidad de los datos numéricos obtenidos por las mediciones. La incertidumbre en los valores medidos depende, en un alto grado, de la confiabilidad de las mediciones y del uso de un valor conocido de referencia. Para que dichos valores sean reconocidos deben ser trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI). Los medios para reconocer los valores a este sistema, la definición de unidades, y los métodos usados para obtenerlos son la responsabilidad del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM). Este comité trabaja con asociaciones científicas internacionales y con laboratorios nacionales de estándares. Una de las actividades del CIPM es la de definir los valores de las propiedades de los materiales, los cuales, tienen generalmente unidades que son una cierta combinación de las unidades base (Kg, m, s, °C), y es necesario poder transferir estas unidades de laboratorios estándares a los laboratorios de trabajo, los cuales contienen los sistemas y los instrumentos para realizar las mediciones y/o calibraciones.

En la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [22] se especifica que un laboratorio debe disponer de procedimientos de control de calidad para comprobar la validez de los ensayos y calibraciones realizados. Los datos obtenidos deben registrarse de forma que se pueda detectar tendencias y, siempre que sea posible, deben aplicarse técnicas estadísticas para analizar los resultados. Estos controles deben ser planificados y revisados, y pueden incluir, pero no estar limitados, al uso habitual de MRC y/o controles de calidad que empleen MR secundarios.

Los MR ya habían sido estudiados desde tiempo atrás, sin embargo un logro importante se consiguió cuando en 1921 la subcomisión termoquímica de estándares (posteriormente una comisión autónoma) publicó sus recomendaciones para la publicación de los resultados termoquímicos por el consejo de la IUPAC y adoptó al ácido benzoico como el primer estándar termoquímico. [24]

Se muestra en la tabla 4, la estructura de la IUPAC en 1922 [24], en donde se observan las diferentes especialidades en las que se dividía. Al principio eran dos las comisiones involucradas con los MR para propiedades fisicoquímicas.

En este periodo (1922) se dio énfasis al desarrollo de MR y las razones para que se tuviera tal énfasis incluían las dificultades que se conocían para la purificación de los materiales y, en particular establecer esa pureza, por lo que era importante desarrollar métodos, instrumentos y MR para conocerla. De hecho, en 1922, la única comisión con una justificación realmente importante para ser fundada por la IUPAC fue la llamada “Estándares Fisicoquímicos” [25].

Le siguieron cambios rápidos. Los cambios más significativos a la química física y a los MR fue el establecimiento de una comisión de “Símbolos Fisicoquímicos” en 1923, y una quinta comisión cambiando su alcance junto con un cambio de nombre a “Estándares Termodinámicos” en 1926. Algunas de sus otras comisiones fundadas fueron clausuradas en años posteriores.



**Tabla 4.** Estructura de la comisión de la IUPAC 1922.

	Especialidad
1	Elementos Químicos
1.1	Pesos Atómicos
1.2	Isótopos
1.3	Sustancias Radioactivas
2	Reformas Para la nomenclatura
2.1	Química inorgánica
2.2	Química Orgánica
2.3	Química Biológica
3	Documentación biográfica
4	Instituto de Estándares Químicos
4.1	Estándares Fisicoquímicos
4.2	Sustancias puras para búsqueda
4.3	Servicios de documentación
5	Estándares Termoquímicos
6	Tablas de Constantes
7	Combustibles y Cerámicas
8	Preservación de combustibles
9	Propiedades científicas e industriales
10	Higiene Industrial
11	Finanzas

En 1930, se decidió que la comisión de Estándares Fisicoquímicos, podría convertirse en una de las pocas comisiones permanentes debido al desarrollo acelerado de la industria, que requería los estándares que esta comisión estaba desarrollando. De forma interesante, la comisión de Estándares Termoquímicos, la segunda en importancia, fue terminada y cerrada en 1930 considerada por la IUPAC como poco importante para darle continuación.

El mayor énfasis de la comisión en “Estándares Fisicoquímicos” fue en los métodos fisicoquímicos usados para determinar la pureza. En esta comisión se dieron detalladas recomendaciones en el uso de métodos térmicos (incluyendo mediciones de la capacidad calorífica en la proximidad del punto de ebullición), densidad, presión de vapor e índice de refracción para determinar la pureza. Los MR o estándares fueron recomendados para calibrar y probar la correcta operación de los instrumentos con los que se determinaban los valores a esas propiedades. Además, la comisión trabajó con laboratorios nacionales estándares con respecto a suministrar y certificar MR para la combustión, viscosidad, densidad y otras propiedades fisicoquímicas.

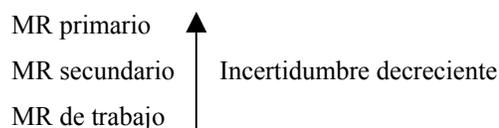


El desarrollo de dicha comisión continuó hasta mediados de los setentas, a partir de estas fechas, hubo una interrupción ya que muchos laboratorios nacionales que efectuaban mediciones, limitaron o eliminaron su actividad en el desarrollo e investigación de MR, para medir las propiedades de los MR, particularmente en el área fisicoquímica. Al mismo tiempo, administradores comerciales particulares comenzaron a proveer químicos de alta pureza y métodos para determinar la pureza, basados en la cromatografía gas-líquido (GLC) y cromatografía de alto desempeño de líquidos (HPLC). Tales avances eliminaron la necesidad de muchos MR usados para la determinación de altas puridades. Adicionalmente, los fabricantes de instrumentos han comercializado instrumentos digitales para entregar el valor de la propiedad medida directamente, con la mínima intervención humana. Dichos instrumentos, incluyendo densímetros, viscosímetros, conductímetros térmicos y calorímetros, pueden entregar salidas digitales con tal cantidad de dígitos que los experimentadores llegaron a creer innecesaria la utilización de los MR o incluso volver a calibrar dichos aparatos. Sin embargo, ¿podrá el viscosímetro automático realizar por sí mismo las correcciones debidas a los efectos de cinética? Algunos instrumentos no permiten incorporar tales correcciones, y esto es sabido por el fabricante.

Con el desarrollo de nuevas normas que promueven planes de calidad, se ha promovido el uso de los MR por lo que, el usuario se ve obligado a verificar la utilización de los MR para asegurar la confianza en los resultados obtenidos en las mediciones.

## **2.2 JERARQUÍA DE MATERIALES DE REFERENCIA**

En la jerarquía metrológica hay diferentes tipos de MR llamados primarios, secundarios y de trabajo. La clasificación más importante de los MR es en base a su incertidumbre como sigue:



Un MR primario tiene la calidad metrológica más alta en un campo específico mientras un MR secundario es uno cuyo valor está decidido por comparación con el primario. No necesariamente un MR secundario es de calidad inferior a un MR primario. Se usan MR de trabajo para los cuatro propósitos siguientes:

- Para calibrar instrumentos.
- Para verificar el desempeño del instrumento o su operador.
- Proveer un medio para el control de calidad.
- Para asegurar la consistencia de la cantidad de materiales intercambiada de manera intraestatal, interestatal e internacionalmente en el comercio.

Un MR de trabajo puede ser primario o secundario. Además algunos materiales tienen sus propiedades certificadas o son trazables, a un cuerpo de autoridad nacional o internacional, y a estos materiales se les llama MRC.



---

Se enlistan a continuación algunas propiedades para los que existen actualmente MRC:

- Densidad.
- Viscosidad.
- Calorimetría.
- Refractometría.
- Entalpía de combustión.

### **2.3 MATERIALES DE REFERENCIA PARA DENSIDAD**

Ejemplos de MR primarios para densidad son el agua, el mercurio y objetos de silicón, otorgándose atención especial al agua por el costo en comparación con el mercurio. La densidad absoluta del agua sobre un rango de temperatura no era bien conocida hasta hace algunos años, se usaban los valores con base en la densidad máxima del agua medida a principios del siglo XIX [30]. El valor tomado para la incertidumbre en la densidad de agua y las densidades determinadas usando el agua como el fluido de calibración es variable dependiendo del tipo de medida que se lleve a cabo. Se han realizado muchas mediciones con nuevos métodos para definir la densidad del agua por diferentes laboratorios alrededor del mundo, y mediante comparaciones internacionales. Actualmente se tiene un valor y una incertidumbre para la densidad del agua pura establecido en  $998,203 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 1 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $101\,325 \text{ Pa}$ .

### **2.4 TIPOS DE MATERIALES DE REFERENCIA**

Se pueden diferenciar distintos tipos de MR:

- Físicos, como pueden ser de masa (pesas), longitud de onda, temperatura y otras propiedades físicas. [32]
- Sustancias puras, soluciones y mezclas de alta pureza, utilizadas para la calibración en procedimientos de análisis.[32]
- MR matriciales, materiales naturales y/o materiales naturales adicionados a sintéticos usados para la verificación de procedimientos analíticos y en casos específicos para la calibración de instrumentos de medida. [32]

Los MR pueden presentarse bajo la forma de un gas, un líquido o un sólido, puro o compuesto. También pueden tratarse de una pieza para ensayo o análisis o de un artículo manufacturado. En ocasiones necesitan de cierta preparación, como los materiales liofilizados o las disoluciones concentradas.



---

## **2.5 APLICACIONES**

Es grande el número de industrias que utilizan densímetros digitales, para CENAM los principales usuarios son: la petroquímica, la vitivinícola, la alimentaria, y la farmacéutica, en las que los MR son utilizados básicamente, para:

- Calibrar instrumentos o equipos de medición.
- Validar métodos analíticos.
- Comprobar la equivalencia de métodos.
- Verificar el correcto uso del método o detectar errores en su aplicación.
- Contrastar la exactitud de los resultados.
- Asignar valores a un material o sistema.

El laboratorio productor de MR debe disponer de procedimientos para la selección, adquisición, recepción, registro, almacenamiento y utilización de los MR, del mismo modo que para el resto de reactivos y materiales consumibles utilizados en los ensayos y calibraciones.

## **2.6 CRITERIOS DE SELECCIÓN**

El primer paso para seleccionar un MRC debe ser comparar las especificaciones requeridas con las de los MRC disponibles en el mercado, para ello se debe:

- Consultar la información disponible en: catálogos de fabricantes, bancos de datos, publicaciones, recomendaciones, NMX-164-IMNC-2006, etc [13].
- Asegurar que el MRC seleccionado está certificado para la medida o propiedad de interés y no es un valor meramente indicativo, y que su procedimiento de certificación tiene un nivel de confianza apropiado y está suficientemente documentado.

En su selección deberán tenerse en cuenta las siguientes características:

- Incertidumbre

El valor del certificado debe ser compatible con los requisitos de precisión y exactitud de las determinaciones a realizar (calidad del método, exigencias legales o de acreditación, etc.) y ser los más próximos a los valores reales.

- Homogeneidad

El MRC debe ser homogéneo y de composición constante. Se debe prestar atención a los datos sobre estudios de homogeneidad que facilite el fabricante y valorar si es adecuado, teniendo en cuenta el tamaño de muestra recomendado para su uso y la precisión del método utilizado.

- Estabilidad



---

El material preparado debe ser estable en el tiempo, (se debe incluir la fecha de caducidad, si procede) así como ser susceptible para ser transportado. El cliente debe conocer durante cuanto tiempo permanece estable desde su recepción y desde que se abre el recipiente. La estabilidad se extiende a los parámetros certificados y a la matriz.

➤ **Concentración (nivel)**

Interesa elegir el MRC que tenga el valor numérico de la propiedad de interés o característica certificada, lo más similar posible al que se espera encontrar en las muestras o material. A veces es difícil encontrar distintas concentraciones para un mismo MRC. Cuando deba optarse por una concentración única es preferible elegir el valor crítico (por ejemplo: el valor más próximo a un valor límite establecido).

➤ **Matriz**

Conviene que sea la más similar posible a las muestras objeto de análisis y tener información relativa a su origen o composición.

➤ **Presentación o estado físico**

Se debe seleccionar la forma de presentación más estable y con un procedimiento de utilización o preparación más simple, para evitar introducir factores de incertidumbre asociados al resultado de la medida.

➤ **Cantidad o dosificación**

Está en función de que el procedimiento de medida sea, o no, destructivo. Cuando deba prepararse todo el material (por ejemplo, orinas liofilizadas) y ya no pueda utilizarse más adelante, debe seleccionarse, cuando sea posible, una dosificación que permita emplear cantidades más pequeñas.

➤ **Conservación y periodo de validez**

El fabricante debe proporcionar información sobre las condiciones óptimas de transporte, manejo y almacenamiento y, siempre que sea posible, sobre el periodo de validez del MRC. En muchos casos, la garantía de la composición es para un periodo determinado o hasta su utilización.

➤ **Tipo de procedimiento analítico**

Los métodos empleados para su certificación deben ser los que proporcionen la mayor exactitud posible. Los procedimientos utilizados pueden ser distintos según se trate de obtener un resultado aplicando un cálculo sobre las mediciones realizadas en el procedimiento (por ejemplo, la masa de la muestra o el volumen utilizado en una valoración) o bien de cuantificar por interpolación en una curva de calibración, cuando se asume que no hay influencia de la matriz o cuando si existe influencia matricial.

Se indican a continuación, algunos de los problemas o dificultades más habituales que suelen presentarse en la selección de los MRC.

- Escasez de MRC en el mercado. Dificultad de localizar los disponibles y de comunicarse con fabricantes y distribuidores.



- Su alto costo, lo que limita su aplicación. En muchos casos, puede estar en función de la metodología de su certificación. Por ejemplo, los MRC matriciales se obtienen mediante estudios inter laboratorios que son largos y costosos).
- Escasa información por parte de los fabricantes, lo cual dificulta la evaluación de si un determinado MRC es adecuado a los objetivos.
- El analito requerido no se encuentra certificado en una matriz idéntica o parecida a la composición del producto o de la muestra.
- Dificultad en disponer de distintos niveles de concentración para evaluar el procedimiento en todo su rango de aplicación.
- Una incertidumbre inadecuada para evaluar un procedimiento de medida.
- No poder controlar la toma de muestra, lo que puede suponer una incertidumbre superior al de la etapa de análisis.
- Problemática de su trazabilidad. Patrones en los que se declara su trazabilidad a organismos reconocidos, como NIST, BCR, etc., pero en los que, a veces, no existen garantías sobre el aseguramiento de la misma ni sobre la fiabilidad de su valor certificado.
- Dificultad en su preparación, debido al corto tiempo de vida media del elemento o sustancia de estudio en la matriz de interés.

## 2.7 ADQUISICIÓN

El laboratorio deberá evaluar a los proveedores, mantener un registro de dichas evaluaciones y elaborar una lista de los posibles fabricantes y/o suministradores. Se observa en la Tabla 5 una relación de fabricantes y/o suministradores de MRC y su localización, así como algunos distribuidores de MR. Destaca la base de datos de la IAEA (Internacional Atomic Energy Agency), accesible a través de Internet, en la que puede consultarse una relación de fabricantes a nivel mundial, así como los tipos y características de los MRC que tienen disponibles.

Tabla 5. Fabricantes y suministradores de MRC.

<b>International Atomic Energy Agency (IAEA).</b>					
Database	of	Natural	Matrix	Reference	Materials
<a href="http://www-naweb.iaea.org/nahu/external/e4/nmrm/">http://www-naweb.iaea.org/nahu/external/e4/nmrm/</a>					
Puede consultarse una extensa relación de fabricantes de MRC a nivel mundial y los tipos o clases que fabrican o suministran.					
<b>BIO-RAD. ECS Division</b>					
<a href="http://www.biorad.com">http://www.biorad.com</a>					



Metales en orina liofilizada (más de 15). Organometabolitos en orina (ácidos hipúrico, mandélico, fenilglicoxílico, tricloroacético, etc.). Metales pesados en sangre total (As, Cd, Pb, Hg, etc). Compuestos volátiles en sangre (metanol, etanol, isopropanol, acetona).

**BAM. Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung**

<http://www.bam.de>

Sustancias puras. Mezclas de gases para calibración procesos CG.

**IRMN. Institute for Reference Materials and Measurements. Community Bureau of Reference (BCR)**

<http://www.irmm.jrc.be>

Compuestos orgánicos puros. Disoluciones de metales. Derivados de aldehídos puros (-2,4-dinitrofenilhidrazona) en solución de acetonitrilo para calibraciones y sobre filtros de fibra de vidrio. Especies de Cr en filtro de fibra de vidrio. Compuestos aromáticos (BTX) en carbón activo, en Tenax. Hidrocarburos clorados en Tenax. Fibras de amianto en tejido pulmonar. Otros.

**LGC PROMOCHEM**

<http://www.lgcpromochem.com>

MRC para higiene industrial, para análisis ambiental, toxicológico, etc. Patrones inorgánicos.

LGC		PROMOCHEM,		S.L.
Perú,	104-Nave	3,	08018	BARCELONA
Tel.	93.3084181	/	Fax	93.3073612

[es@lgcpromochem.com](mailto:es@lgcpromochem.com)

**NIST. National Institute of Standards and Technology**

<http://ts.nist.gov/srm>

Metales en filtro (12 o más elementos). Cuarzo en filtro. Amianto en filtro, en materiales de edificios, etc. Metales en sangre bovina (Pb, Cd, Hg total, inorgánico y orgánico) y en orina liofilizada (14 o más elementos). Otros.

**NPL. National Physical Laboratory**

<http://www.npl.co.uk>

Patrones certificados. Patrones propiedades físicas (masa, temperatura, partículas, propiedades ópticas, radiofrecuencia, microondas, etc.). Mezclas de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Gases para calibración de monitores o analizadores. Otros.

**CHEM SERVICE**

<http://www.chemservice.com>

MRC, patrones químicos para la calibración de técnicas analíticas, para la aplicación de los métodos EPA, etc.

**DICOEX**

MRC de IRMN (BCR), NIST, LGC, y de otros fabricantes.

**EQUILAB**

<http://www.equilab.es>

MRC de IRMN (BCR), NIST y otros fabricantes.

**FEDELCO**

<http://www.fedelco.com/materialesdereferencia>



MRC y patrones de IRMN (BCR), LGC, NIST, etc.
<b>SCHARLAB, S.L. (antigua FEROSA)</b> <a href="http://www.scharlab.com">http://www.scharlab.com</a> Patrones certificados y MRC.
<b>MERCK Farma y Química S.A.</b> <a href="http://www.merck.es">http://www.merck.es</a> Patrones certificados.
<b>SPEXCertiPrep</b> <a href="http://www.spexcsp.com">http://www.spexcsp.com</a> MRC inorgánicos y orgánicos.
<b>SUGELABOR</b> <a href="http://www.sugelabor.com">http://www.sugelabor.com</a> MRC de IRMM (BCR), NIST LGC y de otros distribuidores Chem Service, Spex, etc.

## 2.8 RECEPCIÓN

Al recibirse el MRC deberá prestarse especial atención tanto al material (etiquetado y caducidad), como a la documentación que lo acompaña, siendo siempre recomendable:

- Comprobar el estado del MRC en su recepción (examinar embalajes y envases, comprobar roturas o golpes, estanqueidad, temperatura de recepción o transporte, si fuera el caso, etc.).
- Examinar toda la documentación técnica del MRC y comprobar el contenido del certificado.

A la fecha ya se dispone de una normativa sobre el contenido exigible a los certificados de MRC, en la NMX-161-IMNC-2006 [10] se indica la información que deberían contener:

- Nombre y dirección del organismo que certifica.
- Título del documento (certificado de análisis o de medida).
- Nombre del material, código y número de lote.
- Descripción del MRC.
- Utilización prevista (objetivo de la fabricación: calibrar equipos, verificar un método, etc.).
- Instrucciones de utilización.
- Información sobre aspectos de seguridad.
- Nivel de homogeneidad.
- Valores certificados y sus incertidumbres.
- Trazabilidad.
- Valores obtenidos por laboratorios individuales.



- Fecha de certificación y periodo de validez.
- Nombre y firmas de los certificadores.

En la documentación del fabricante deberá prestarse especial atención, siempre que sea posible, a los datos de trazabilidad a patrones nacionales o internacionales. La norma UNE-EN ISO/IEC 17025 [22], en su punto 5.6.3.1, especifica que el laboratorio debe disponer de un programa y un procedimiento para la calibración de sus patrones de referencia. Los patrones de referencia deben ser calibrados por un organismo que pueda proporcionar trazabilidad con respecto a las unidades de medida del Sistema Internacional (SI).

## 2.9 REGISTRO Y ETIQUETADO

Una vez que el laboratorio ha verificado que el material cumple con las especificaciones solicitadas, es recomendable registrarlo, identificándolo mediante un código o referencia, por ejemplo con las siglas MRC seguidas de un código numérico relativo a dicha clasificación con base en el documento: Categorization of reference materials — Guidance on, and keywords used for RM categorization [15], que es en donde se establecen los diferentes códigos para la identificación de los MR existentes. En la Tabla 6 se indica el contenido básico de una etiqueta y registro.

Una vez registrado el MRC, y siempre que sea posible, deberá etiquetarse mediante una etiqueta que contenga, como mínimo: código, fecha de recepción, fecha de caducidad y/o apertura del envase e indicaciones especiales de seguridad y almacenamiento.

Tabla. 6 Contenido básico de una etiqueta y registro.

Código interno MRC.
Tipo de material y características.
Fabricante / Suministrador.
Referencia catálogo / N° de fabricación o lote.
Referencia certificado y emisor.
Fecha de recepción y fecha de caducidad.
Ubicación o almacenamiento.
Persona responsable del MRC.
Información: seguridad, manipulación, etc.
Observaciones.



Historial de su utilización.

## **2.10 ALMACENAMIENTO**

Las condiciones de almacenamiento y conservación del MRC deben ser proporcionados por el propio fabricante y dependerán de las características y posibles alteraciones del mismo (termo estabilidad, higroscopicidad, fotosensibilizad, oxidabilidad, etc.).

Los MRC de carácter consumible (productos puros, disoluciones, etc.) se almacenarán en el lugar más idóneo según características y recomendaciones específicas (por ejemplo, en congelador, frigorífico, armario de seguridad, etc.). Los utilizados para calibrar equipos (por ejemplo, pesas certificadas) es recomendable que tengan una utilización restringida, aunque, en general, todos los MRC deben estar bajo control y responsabilidad de una persona.

## **2.11 MANEJO**

Las siguientes son algunas recomendaciones para cuando se utilicen los MRC:

- Los MRC no deben usarse de forma rutinaria para el control de calidad. Es más aconsejable utilizar un MR con trazabilidad al MRC.
- El usuario deberá conocer toda la información necesaria para su correcta utilización antes de cualquier manipulación y tener muy presente el periodo de caducidad para así evitar su uso en condiciones no controladas.
- Cuando se utilice un MRC, la responsabilidad de su uso y manipulación será del usuario. El material deberá ser manipulado con la máxima precaución y escurpulosidad, especialmente en la apertura o conservación, evitando cualquier alteración o contaminación, especialmente en los materiales consumibles.
- Cuando sean MRC consumibles es recomendable anotar en su historial, como mínimo los siguientes datos: la fecha de utilización; la persona que lo utilizó; la aplicación (calibración, validación, etc.) y la cantidad utilizada o remanente.
- Cuando sea preciso tomar alícuotas de los MRC, deberá prestarse especial atención en: mantener la homogeneidad del material, evitar posibles influencias o alteraciones por la humedad, luz, temperatura excesiva, contaminaciones potenciales, etc. Tomar un pequeño volumen por vertido cuando se trate de una disolución y no devolver el material sobrante, ya sea líquido o sólido, al recipiente.

La correcta manipulación y conservación de los MR, especialmente cuando han sido abiertos, es de especial importancia. Las precauciones para su conservación dependerán del tipo de material, pero como norma general deben conservarse a baja temperatura, en un ambiente seco, o en ocasiones, en cámaras de atmósfera inerte y/o protegidos de la luz.



---

## **2.12 USO DE LOS MRC**

Entre las principales finalidades de los MRC, destacan las de:

- Contrastar la exactitud de los resultados que emite el laboratorio permitiendo la detección de errores sistemáticos. Para ello la muestra y el MRC deberán someterse al mismo tratamiento y al mismo proceso analítico para poder comparar los resultados obtenidos en la muestra y en el MR.
- Validar un método analítico y calcular su incertidumbre.
- Calibrar equipos dentro del plan de calibración y/o verificación del laboratorio.
- Siempre que se utilicen MRC es recomendable hacer un seguimiento de los resultados obtenidos, por ejemplo, utilizando gráficos de control. Ello facilitará la detección de posibles errores del método, del equipo, o de los analistas, así como apreciar tendencias en los resultados.

Las mediciones son algo determinante en la actualidad, y mientras más precisas mejor aun, para ello necesitamos contar con los MR para corroborar los resultados que realicemos con los aparatos apropiados. Dichos aparatos serán tan buenos cuando cumplan las normas respectivas, se cuente con MRC y sean calibrados adecuadamente.



---

### III. METODOLOGÍA, MATERIALES Y EQUIPOS

#### 3.1 METODOLOGÍA

Las normas existentes para el desarrollo y uso de los MR deben aplicarse de forma sistemática, es decir de forma ordenada, para ello en la primera edición de la ISO Guide 34 se establecieron líneas específicas en la interpretación de la NMX-EC-17025-INMC [22] y la familia de normas NMX-CH-IMNC, en el contexto de la producción de MR. Por ejemplo, las normas y sustancias de la farmacopea son establecidas y distribuidas por las autoridades en la materia siguiendo los principios generales de esta norma mexicana. Sin embargo, se utiliza un enfoque diferente por las autoridades en la farmacopea para dar al usuario la información de los certificados de análisis y fechas de caducidad.

El proceso de caracterización de los MR requiere de varios pasos fundamentales, todos ellos deben de efectuarse de acuerdo a las normas establecidas, específicamente las guías publicadas por el Instituto Mexicano para la Normalización y la Certificación, las cuales entraron en vigencia a partir de junio del 2006 y se presentan a continuación:

- NMX-CH-160-IMNC-2006 – Términos y definiciones usadas con respecto a los materiales de referencia. [9]
- NMX-CH-161-IMNC-2006 – Contenido de los certificados de los materiales de referencia. [10]
- NMX-CH-162-IMNC-2006 – Calibración del análisis químico y uso de los materiales de referencia certificados. [11]
- NMX-CH-163-IMNC-2006 – Usos de los certificados de los materiales de referencia. [12]
- NMX-CH-164-IMNC-2006 – Requerimientos Generales para la capacitación de los productores de materiales de referencia. [13]

Las anteriores normas son las equivalentes a la familia ISO Guide 30, referentes a los temas concernientes a los MR. En estas normas no ha sido traducida la correspondiente a los principios estadísticos de los resultados. [14]

De igual forma están disponibles muchos reportes, artículos y libros sobre MR que ayudan al desarrollo del procedimiento de caracterización para lo siguiente:

- Familiarización con MR. [15]
- Requerimientos de un laboratorio productor de MR. [16]
- Procedimientos para las mediciones con MR. [31]
- Requerimientos internacionales para los productores de MR. [32]
- Estudios de viabilidad para MR. [33]

Se espera que el usuario de un MR esté familiarizado con toda la información pertinente a su uso como se especifica en el certificado, el usuario, no debe conformarse con aquellos factores como el periodo de estabilidad del material, las condiciones prescritas para el almacenamiento del material, instrucciones para el uso y



---

especificaciones para la validación de las propiedades de los materiales, sino buscar e investigar las propiedades concernientes al MR que utiliza. Un material no debe ser usado para otro propósito que para el que fue destinado. El uso incorrecto de un MR sólo puede ocurrir cuando el usuario no obtenga completamente la incertidumbre en la característica certificada. El nivel de la homogeneidad definido para un material por el productor es dependiente del diseño estadístico usado para evaluarlo y la capacidad de repetición del método de medida. Un MR se debe acompañar por la documentación apropiada para desempeñar un papel apropiado, proporcionando. La información encontrada usualmente en el certificado de un MRC es como sigue:

- Las propiedades de interés con sus valores e incertidumbre.
- Los métodos utilizados.
- La fecha de validación.
- Una declaración de su trazabilidad.

Es evidente que la calidad en el resultado de la medición, basada en el uso de un MRC, dependerá del esfuerzo y del cuidado puesto en el MRC por el cuerpo de certificación cuando éste determine los valores de las propiedades del MR candidato. Por lo tanto el proceso de certificación debe ser realizado usando métodos bien definidos para la medición de las características, dichos métodos deben tener alta exactitud así como precisión, y proporcionar valores obtenidos trazables a unidades de medición apropiadas. Además, los métodos deben proporcionar valores con las incertidumbres que son requeridas para el uso final del MR. Las consideraciones técnicas más importantes de la certificación de los MRC son: homogeneidad, estabilidad e incertidumbre, las cuales se definen como sigue:

- Homogeneidad  
Condición o composición de una estructura de ser uniforme con respecto a una ó más propiedades específicas.
- Estabilidad  
Habilidad de un Material de Referencia, de mantener el valor de una propiedad inicial, cuando es almacenado bajo ciertas condiciones, dentro de límites especificados en un tiempo especificado. Para el presente proyecto el material debía ser homogéneo y estable, para determinar estas propiedades se realizó un análisis estadístico a los resultados de las mediciones con las pruebas F y t respectivamente.

El valor de incertidumbre deseado para los valores en densidad que requería este proyecto es de  $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ , ya que es el valor que se puede obtener a partir de las pruebas con el patrón nacional de densidad.

Posteriormente se mencionan los principios generales para la certificación de MR, incluyendo la determinación de los valores de las propiedades y de sus incertidumbres asociadas, el cual usualmente incluye un gran número de mediciones y cuando sea necesario, se usan los datos históricos con los que se cuente al respecto. Estas



---

mediciones pueden llevarse a cabo en un laboratorio externo, en varios laboratorios o en un solo laboratorio principal.

## **3.2 PLANEACIÓN DEL PROYECTO**

La planeación del proyecto comienza con la definición de qué MR se va a producir con base en la propiedad deseada. Una vez definido el MR se comenzará a investigar con respecto al material seleccionado, sus propiedades físicas y químicas, costos y disponibilidad. Finalmente, otro objetivo igualmente importante es la incertidumbre especificada la cual asegura que el material será útil para su uso previsto. Por ejemplo, las incertidumbres asociadas a valores de los estándares de la calibración deben ser considerablemente más pequeñas que las incertidumbres asociadas a valores de los materiales para la validación de los métodos analíticos.

### **3.2.1 TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO**

Antes de comenzar el trabajo real, es importante considerar si el MR certificado, una vez que esté listo, se puede enviar de acuerdo con las regulaciones existentes. Muchos MRC imponen un riesgo con respecto a la salud o seguridad cuando la gente se expone al material directamente. El empaquetado y el etiquetado apropiado son dos de los requisitos fundamentales que indican las regulaciones para el transporte de mercancías (potencialmente) peligrosas. A veces, la legislación o las regulaciones prohíben el transporte de los materiales que tienen ciertas características (e.g. virus, enfermedades). Esto significa que un MRC no se puede vender a todos los usuarios. Se recomienda repasar todos los aspectos del transporte y del embalaje antes de comenzar el proyecto real de la certificación.

### **3.2.2 RECOLECCIÓN DEL MATERIAL**

Una vez definido el problema y conociendo que material se va a ocupar, la tarea que sigue en un proyecto de certificación es obtener una suficiente cantidad del material para comenzar las pruebas. Para los materiales matrices, se debe observar, que en ocasiones no se contará con los valores de las propiedades que se ocupan, por lo que será necesario mezclar una ó más matrices o técnicas puedan solucionar este problema.

La cantidad de material necesario se selecciona de acuerdo a lo siguiente:

- El número de muestras del MRC que se requiere.
- La cantidad necesaria para un estudio de factibilidad.
- El número de muestras necesarias para la prueba de estabilidad y de homogeneidad.



- El número de muestras necesarias para la caracterización del MR con respecto a las características a evaluar en el patrón nacional de densidad.
- La cantidad de material necesario para la producción por lote.

El número requerido de muestras de un MR (candidato) es un asunto comercial y debe ser planeado cuidadosamente de antemano, esto para evaluar la existencia y el costo. Una variable importante es el número de muestras para ser distribuidas durante el tiempo de vida del MR. Como el tiempo de vida es una función intrínseca de la estabilidad, esta variable también afecta la cantidad de materia prima que se va a ocupar. Por ejemplo, muchos materiales microbiológicos tienen estabilidad intrínseca limitada y pueden ser necesarias muchas más muestras para pruebas de estabilidad en el primer año, o a través del tiempo de vida del material.

### **3.2.3 TIEMPO DE VIDA DEL MATERIAL DE REFERENCIA**

El tiempo de vida previsto de un MR es una variable importante en la planeación del proyecto de la certificación ya que no es de utilidad un material que caduque en fecha temprana ni para el productor ni para el usuario. Además, otro parámetro relevante con respecto a la estabilidad es la vida útil del MRC. Dependiendo de la naturaleza de los mecanismos que afectan la estabilidad del material, pueden tomarse varias acciones para mejorar la vida útil y/o el tiempo de la vida. Existen varios factores que influyen en el tiempo de vida de un MR tales como las condiciones ambientales de almacenamiento, las condiciones de transporte, el manejo y el uso adecuado por el personal. La información relevante de factores puede encontrarse en la literatura o puede obtenerse de los reportes internos del laboratorio.

### **3.2.4 MATERIALES MATRÍZ**

Un material matriz se caracteriza por ser seleccionado con un valor específico de concentración o con constituyentes químicos específicos, ya que dicho material debe ser preparado a partir de la matriz pura que contenga los componentes de interés o preparación de mezclas sintéticas. [32]

### **3.2.5 MATERIALES SINTÉTICOS**

Los MR sintéticos, como sustancias puras, soluciones y mezclas de gases, son preparados de una forma completamente diferente de la mayoría de los materiales matriz. Para la preparación de sustancias puras, pudiera ser necesaria la utilización de técnicas de purificación para reducir la cantidad total de impurezas. La elección de esas técnicas depende del componente principal de interés, y puede incluir técnicas de destilación y/o re-cristalización. Posteriormente un proceso de subdivisión (cuando se prepare un lote del MR).



---

Muchas soluciones y mezclas de gases son preparadas por medio de gravimetría, para los cuales es necesario establecer un presupuesto de incertidumbres. La pureza (o composición) inicial de los materiales entra en el modelado para el cálculo de la composición del MR candidato, así como la incertidumbre. Para la preparación de los lotes de materiales, comúnmente son usadas las técnicas volumétricas. Usualmente los métodos volumétricos son más manejables, pero también son asociados a grandes incertidumbres a diferencia de los gravimétricos.

### **3.3 ALCANCE DEL PROYECTO (PARA LOS MR)**

Este punto abarca el uso que se le va a dar al MR así como el valor en el que será utilizado. Así para este proyecto los MR están delimitados a ser usados para la calibración de densímetros digitales, de los cuales se seleccionarán los correspondientes a cubrir los puntos designados en densidad, dichos puntos son 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,5 y 1,7 g/cm<sup>3</sup>.

### **3.4 ESTUDIO DE VIABILIDAD DEL MR**

Cuando hay preocupaciones por la viabilidad de producir y de caracterizar un MR suficientemente homogéneo y estable, se puede considerar un estudio de viabilidad. Este estudio puede surgir a partir de preguntas con respecto a la mejor forma de preparar la muestra, la estabilidad del material, o el propósito del MR, puede justificar la inclusión del estudio de viabilidad en el proyecto. El estudio de viabilidad permite a participantes afinar la funcionalidad de su equipo y de sus procedimientos en vista de los requisitos de las medidas de la caracterización. En este caso, es necesario un número adicional considerable de muestras del mismo material. Un estudio de viabilidad puede ser aplicado para investigar los aspectos más relevantes sobre la producción de un nuevo MRC y puede incluir los siguientes aspectos:

- La preparación de uno ó más lotes del material a evaluar, y la investigación de posibles limitantes para futuros planes de escalar el problema.
- La investigación de diferentes alternativas para el envasado del material para asegurar las mejores condiciones de transporte y almacenamiento.
- La investigación de todos los aspectos legales concernientes al etiquetado, almacenamiento y transporte del material.
- La evaluación y si es necesaria, la validación de los métodos disponibles para el análisis o el desarrollo de los métodos apropiados, en caso de que ellos no existan.
- El estudio de la homogeneidad del material y la determinación de la cantidad mínima que pueda ser usada para las muestras (cuando sean considerables) que requieran los análisis correspondientes.
- El estudio de la estabilidad del material para corto y largo plazo.



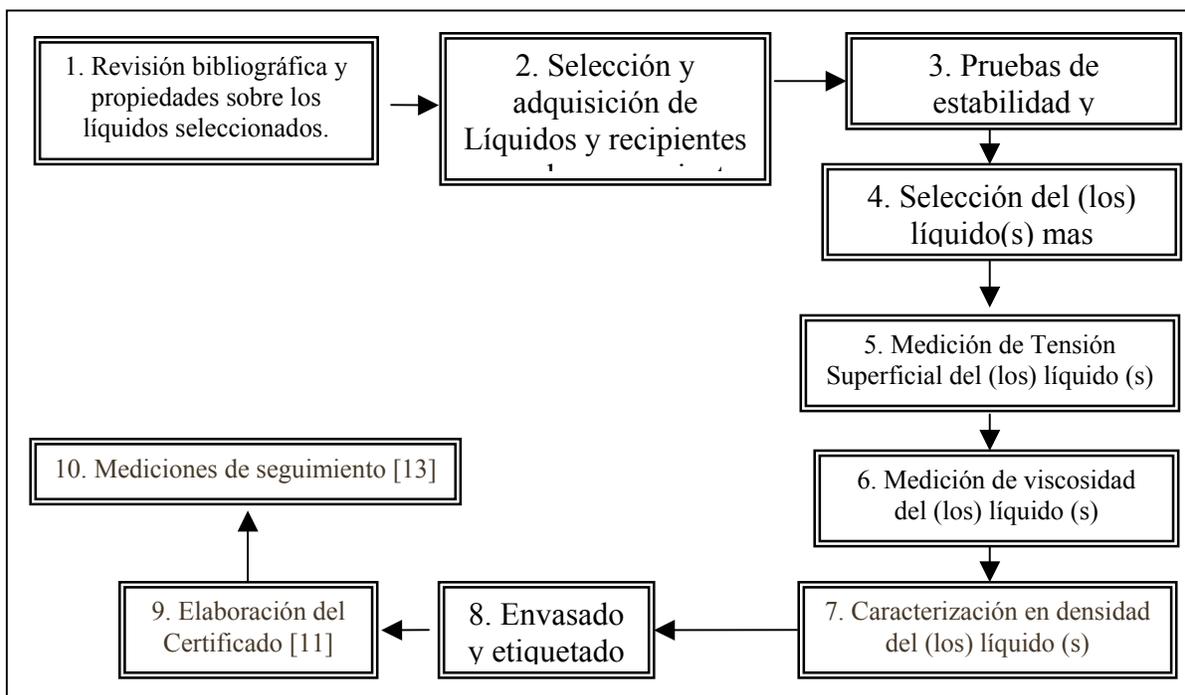
- 
- La simulación de un ejercicio de certificación (“caracterización”) y la investigación de los métodos para evaluar los resultados.
  - La estimación de los valores de las propiedades y el cálculo de las incertidumbres. Para comparar estos valores con los valores finales del proyecto.

El reporte del estudio de viabilidad debe cubrir al menos los aspectos mencionados, incluso aquellos, que forman parte del trabajo experimental [33]. Para este proyecto todos los líquidos seleccionados para las pruebas cumplieron con los aspectos del estudio de viabilidad, el cual fue realizado antes de realizar la compra de los líquidos.

### **3.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MR**

El proceso de caracterización de un MR requiere de varios pasos fundamentales, indicados en las normas establecidas, específicamente las guías publicadas por la *Organización Internacional para la estandarización*. Actualmente entraron en vigencia las normas mexicanas equivalentes a estas guías. En la Figura 1 se presenta un análisis de los pasos necesarios para la caracterización de los MR.

El diagrama fue elaborado a partir del contenido de las normas, en el que se observa la metodología que se va a aplicar para la selección de los líquidos candidatos a MRC, y dicho diagrama se encuentra en el sistema de calidad para MR. Esta metodología es en forma general un resumen del contenido del sistema de calidad y se tiene que aplicar a cada líquido cada vez que se requiera de un nuevo MR. Con dicho procedimiento se puede desarrollar un nuevo MR desde su selección hasta su disponibilidad para la venta.



Fig

ura 1. Diagrama general para la caracterización de MR para densidad.

A continuación se describe las actividades desarrolladas en cada paso del diagrama desde el inicio del proyecto hasta que se obtuvo los materiales listos para su venta, así como el desarrollo del sistema de calidad.

### 3.5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS SELECCIONADOS.

La bibliografía mencionada en la sección anterior fue revisada para conocer los diferentes conceptos relacionados con los MR, especialmente las normas mexicanas NMX-EC-17025-IMNC-2006 [22] y NMX-CH-164-INMC-2006 [13], así como diversos artículos internacionales referentes con el tema.

La investigación de las propiedades de los líquidos se resume en una tabla donde se observan las siguientes propiedades: valor requerido de la propiedad, punto de ebullición, viscosidad, apariencia, olor, toxicidad, reactividad, así como las que se crean concernientes de acuerdo al proceso en el que van a ser empleados.

### 3.5.2 SELECCIÓN Y ADQUISICIÓN DE LÍQUIDOS Y RECIPIENTES PARA ALMACENAMIENTO Y VENTA

#### 3.5.2.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL



El material candidato debe ser seleccionado con base en los siguientes parámetros:

- Valor en densidad requerido ( $\text{kg/m}^3$  ó  $\text{g/cm}^3$ ).
- Verificar la disponibilidad del material puro.
- Estado líquido.
- No volátil.
- No corrosivo.
- No genere reacción peligrosa con los otros MR, ni con la celda de los densímetros en los que va a ser utilizado.
- No afecte a la salud.
- No higroscópico.
- No fotosensible.
- Viscosidad menor a  $1\ 200\ \text{mm}^2/\text{s}$ .
- Seleccionar al menos 2 candidatos para cada punto en densidad.
- Evaluar costos y disponibilidad.

Una vez revisada la literatura con respecto a las propiedades de los líquidos se genera una lista primaria de líquidos candidatos, con los que se procede a realizar un análisis más estricto con respecto a las propiedades que debe tener el MRC.

### 3.5.2.2 CANTIDAD DEL MATERIAL

La cantidad adquirida de los líquidos seleccionados se fija con base en los resultados de las primeras mediciones y las especificaciones en cuanto a costo, disponibilidad, reactividad, volatilidad, facilidad de manejo, y facilidad de limpieza de los materiales. La cantidad de material mínima necesaria para las pruebas es:

- 6 litros para mediciones en el sistema del patrón nacional de densidad.
- 5 muestras de 50 ml para pruebas de estabilidad y homogeneidad.
- 1 muestra de 50 ml para pruebas de viscosidad.

Por lo que se pidió al menos 7 litros de cada líquido considerando perdidas.

### 3.5.2.3 PREPARACIÓN



---

Los recipientes para el almacenamiento y venta de los MR se eligen considerando el material adecuado para cada líquido. Los recipientes para almacenamiento deben ser los adecuados para que los líquidos se encuentren protegidos de luz, polvo, golpes fuertes, y de capacidad suficiente para contener toda la matriz. Esto significa que una vez que se cuente con las botellas de los líquidos se debe vaciar el contenido en una sola botella y agitar la mezcla para homogeneizar. Este procedimiento se realiza con el equipo de seguridad adecuado y teniendo cuidado de no contaminar el líquido. El objetivo es tener un lote para, de él, realizar el análisis de estabilidad y homogeneidad.

Analizando la lista primaria de los líquidos candidatos y las consideraciones de preparación, se eliminan los que no cubrieran las características necesarias.



En la Tabla 7 se observa la lista primaria que se generó al considerar algunos líquidos candidatos a MRC para densidad, dicha lista surgió a partir de la investigación de los valores de densidad en el rango requerido. [36]

Tabla 7. Lista primaria de líquidos seleccionados con los valores de densidad deseados.

Líquido	Densidad @ 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Líquido	Densidad @ 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )
Cloro-benceno	1,11	Ac. Fosfórico	1,6
2-4 Di-cloro-tolueno	1,246	Tetracloroetileno	1,623
Glicerina	1,2	Tri-decano	0,75
Poli-etilenglicol	1,13	Dodecano	0,75
Silicona	7,3	n-Decano	0,73
Aceite de poli-alquilen-glicol	0,96	Di-metil-oftalato	1,19
Cera Parafínica	0,98	1-Decano homo polímero hidrogenado	0,825
Aceite Combustible #6	0,85	Pentadecano	0,769
Aceite de cera hidrogenado	0,97	Trietilenglicol	1,126
Aceite dentax G	1,12	n-Nonano	0,72
Esculano para síntesis	0,87	Alico 9	0,755
n-Pentano	1,8	Tetracloruro de Ca	1,59
Per-flúor-poli-éter	1,37	i-Octano	0,692
Per-flúor-alquíl-éter	1,35	Ciclohexano	0,78
Mezcla de aceites (OMALA)	1,15	Nitrobenceno	1,19
Etanol	1,36	Bromuro de etilo	1,4
Metanol	1,01	Tetracloroetano	1,62
etilén-glicol	1,11	Penta-cloro-etano	1,67
Agua Tipo 1	0,998	Sulfato de amonio	1,77
Oxido de calcio	1,55	Di-bromo-etano	1,08
Carburo de Calcio	2,22	Cloruro de calcio	2,16
Acido i-Butírico	1,84	Cloruro estánico	7,30

De dicha lista interesan particularmente las propiedades, en primera instancia el estado físico, ya que buscamos un material líquido, así como puntos de fusión y de ebullición, para que la temperatura no influya en las mediciones. Como resultado la lista primaria, y de este primer barrido se reduce a la lista mostrada en la Tabla 8.



Tabla 8. Segunda lista de líquidos.

Líquido	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) 20 °C	Formula Molecular
i-Octano	0,692	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
n-Nonano	0,72	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
n-Decano	0,73	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>
n-Dodecano	0,75	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>
n-Tridecano	0,75	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
Alico	0,755	
Pentadecano	0,769	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
Ciclohexano	0,78	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
1-D. H. H.	0,825	
Etilenglicol	1,11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Agua tipo I	0,998	H <sub>2</sub> O
Trietilenglicol	1,126	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Di-metil-oftalato	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Glicerina	1,2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Di-cloro-tolueno	1,246	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>
Tetracloruro de Ca	1,59	CCl <sub>4</sub>
Acido Fósforico	1,6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Tetracloroetileno	1,623	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>

Las botellas para la venta deben tener las mismas consideraciones de mantener el líquido protegido de las condiciones ambientales (calor, luz, polvo), y son de diferente tamaño de acuerdo a la presentación en las que vayan a ser vendidos, esto es, 100 ml, 500 ml y 1 L.

A continuación, en la Tabla 9, se enlistan los líquidos que se seleccionaron en éste proyecto para realizar las pruebas de estabilidad y homogeneidad con base en el costo, disponibilidad, volatilidad, viscosidad, reactividad, y finalmente se señalan en negritas a los que se decidió realizar las pruebas de densidad en el sistema del patrón nacional, cuidando especialmente que no generaran reacción con el patrón sólido.



Tabla 9. Tercer lista de líquidos

Líquido	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) @ 20°C	Formula Molecular
<b>i-Octano</b>	<b>0,692</b>	<b>CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub></b>
<b>n-Nonano</b>	<b>0,718</b>	<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub></b>
n-Decano	0,730	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>
<b>Pentadecano</b>	<b>0,769</b>	<b>CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub></b>
<b>Ciclohexano</b>	<b>0,786</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></b>
Agua tipo I	0,998	H <sub>2</sub> O
Trietilenglicol	1,126	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
<b>Etilenglicol</b>	<b>1,113</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>
Glicerina	1,261	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Acido Fosfórico	1,689	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Tetracloroetileno</b>	<b>1,623</b>	<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></b>

Con dichos valores de densidad se generó una gráfica (Figura 2), esto para observar los puntos que se cubrían con los líquidos seleccionados de forma gráfica.

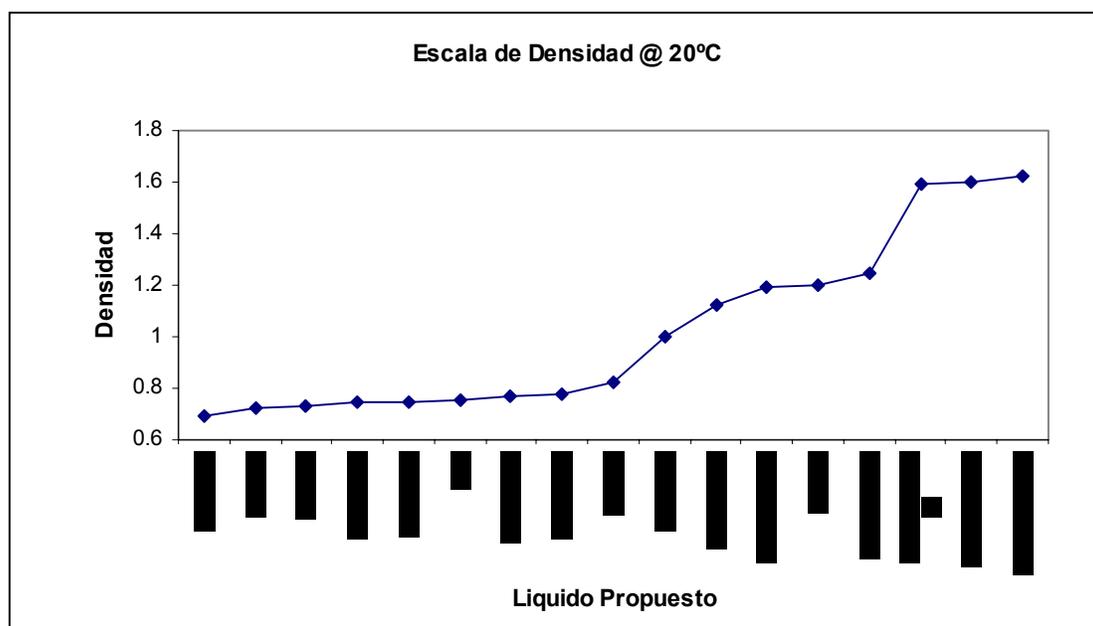


Figura 2. Escala de líquidos para densidad.



Para dar seguimiento a los lineamientos de las normas mexicanas mencionadas, se tiene que reportar la mayoría de las propiedades y cuestiones de seguridad con respecto a líquidos candidatos, como se muestra en el Anexo C el ejemplo de la hoja de seguridad de uno de estos líquidos. En resumen algunas medidas de seguridad para los líquidos candidatos deben ser el uso de: cubre boca, lentes protectores, guantes, contenedor de cristal ámbar, y condiciones de almacenamiento controladas.

A continuación se solicitan varios distribuidores las cotizaciones pertinentes para tomar la decisión de que líquidos se van a pedir para comenzar las pruebas, así como la cantidad de los mismos. Finalmente con respecto a los precios y a los tiempos de entrega, se realiza otra evaluación, para eliminar aquellos líquidos que sean muy caros, ya que es una de las propiedades de interés para la selección de los materiales, así como el tiempo de entrega ya que puede haber algunos que no se produzcan en México y por regulaciones de aduana tengan tiempos más largos de entrega, por lo que no se podrían realizar las pruebas con respecto a la calendarización planeada. Al momento de realizar las cotizaciones también se debe hacer un análisis sobre cuál es el material y equipo auxiliar que se requiere para el manejo de los líquidos, tales como de seguridad, de limpieza, o incluso de cristalería de laboratorio. En este caso fue necesario, con base en las características de los líquidos y para evitar contaminaciones por reacción, la solicitud de jeringas de cristal con embolo de teflón, para depositar las muestras de los líquidos al densímetro. Ya que se tomaron todas las medidas pertinentes, se encargaron los líquidos y una vez que se cuenta con ellos además de todo el material se da comienzo a las pruebas establecidas para la caracterización.

### **3.5.3 PRUEBAS DE ESTABILIDAD Y HOMOGENEIDAD**

Para las pruebas de estabilidad se forma la matriz de muestras, envasando cada muestra de cada líquido en botellas de 100 ml. Se tienen 5 muestras por líquido de acuerdo al tiempo de estabilidad que se le va a dar a los líquidos, el cual se estableció en 5 meses. Las pruebas de estabilidad y homogeneidad se realizarán en cualquiera de los tres densímetros de tubo vibrante Antón-Paar que se encuentran en el laboratorio F-003 (DMA58, DMA5000 ó DSA5000). El procedimiento para realizar las mediciones en dicho instrumento es el que se menciona a continuación.

#### **3.5.3.1 PROCEDIMIENTO PARA MEDICIÓN DE LA DENSIDAD**

El procedimiento para la medición de densidad [35] se describe a continuación:

- Se enciende el densímetro a frecuencia (equipo patrón) por lo menos 2 horas antes de la determinación de la densidad de líquidos.
- Se procede a colocar una muestra del líquido en un vaso de precipitado, con cuidado de no contaminarla.
- Se toma una jeringa nueva o limpia y se toma una muestra del vaso.



- Se procede a indicar a qué temperatura(s) se quiere calibrar o si no se contara con esta información se calibrará a 20 °C.
- Posteriormente se coloca la jeringa en la entrada de la celda de medición del densímetro
- Se inyecta la muestra del líquido procurando no introducir burbujas, para esto se activa la lámpara interna para ver detenidamente que el líquido entre sin aire a la celda de medición. Una vez verificado lo anterior, se apaga la lámpara.
- Al introducir la muestra completa, se repite la acción anterior 2 veces, para eliminar cualquier rastro de humedad y poder tomar las primeras lecturas.
- Se procede a tomar 10 lecturas, cada lectura se tomará después de que se introduzca una nueva muestra del líquido, y después de esperar la indicación de estabilización del instrumento.
- Se registrarán las condiciones ambientales en el momento de la calibración.

Nota: todos los datos anteriores se registrarán en la bitácora y se introducen en el programa (ProgDen) que realiza el tratamiento estadístico F y t para asegurar el resultado de medición realizada:

- 1.- Se utilizará agua pura desgasificada.
- 2.- Antes de la medición del líquido en prueba se introducirá a la celda del densímetro digital agua desgasificada y se tomará la lectura.
- 3.- Ya obtenida la lectura se introducirá de 1 ml a 3 ml del agua pura para tomar la lectura siguiente.
- 4.- Se repite operación del punto 3 hasta registrar 5 lecturas.
- 5.- Se limpia la celda del equipo y se procede a la determinación de la densidad del líquido.
- 6.- Al finalizar la determinación de la densidad del líquido se realizaran nuevamente los puntos 2 al 4 para obtener otros 5 registros y comprobar la prueba F.

### 3.5.3.2 CÁLCULO DE LA DENSIDAD E INCERTIDUMBRE

Se calcula la densidad del líquido partiendo del muestreo realizado según los pasos de la sección anterior y de los siguientes:

- Se obtiene el promedio del muestreo de las lecturas del densímetro y posteriormente se corrige con el certificado de calibración del densímetro de esta manera se tiene la densidad del líquido,

$$\rho_{liq} = \bar{L}_x + C_x \quad (1)$$

Donde:

$\rho_{liq}$  = Densidad del liquido muestra

$L_x$  = Promedio de las lecturas del densímetro



$C_x$  = Corrección del densímetro (de acuerdo al certificado)

- El cálculo de la incertidumbre se realiza como se indica en la guía para el cálculo de la incertidumbre (GUM) y contenido en el procedimiento para evaluación de la incertidumbre de la división de masa y densidad [37] y queda de la siguiente manera:

$$u_{\rho} = \sqrt{\left(\frac{S_L}{\sqrt{n}}\right)^2 + (u_C)^2} \quad (2)$$

Donde:

$u_{\rho}$  Incertidumbre de la medición.

$S_L$  Desviación estándar de las lecturas.

$n$  Número de lecturas que se realizaron.

$u_C$  Incertidumbre de la corrección del certificado.

Para obtener la incertidumbre expandida sólo se tiene que utilizar un factor  $k$  de cobertura, normalmente es usado  $k = 2$ . (Ver definición en anexo A)

$$U = k * u_C \quad (3)$$

Nota: la incertidumbre del líquido candidato no será menor a la incertidumbre del agua pura ( $1 \times 10^5$ ) pero en algunos líquidos esta incertidumbre puede ser mayor dependiendo del comportamiento del líquido, y puede quedar a criterio del personal del laboratorio de densidad.

Con los resultados obtenidos se puede efectuar la prueba de estabilidad, la cual consiste en realizar un análisis de varianza con el conjunto total de las mediciones de densidad, realizar una prueba mediante el estadístico  $t$  de Student, y realizar una regresión lineal. De esta forma se obtiene una ecuación lineal para predecir el comportamiento del líquido con respecto al tiempo, es decir, la estabilidad a corto plazo y la estabilidad a largo plazo [9].

La prueba de la homogeneidad se realiza con los mismos datos de las mediciones de densidad, se realiza una prueba con el estadístico  $F$  para observar la variación de los resultados con respecto a las botellas y entre las botellas de toda la matriz de muestras. Para el análisis de los datos se realizó un programa de macros en Excel-Visual Basic denominado ProgDen, del cual se presentan las pantallas de forma cronológica, así como un diagrama de flujo general. En el Anexo B se presenta el pseudo código del programa.





- Número de medición: Es el número de muestra al que se le va a realizar la medición. (M1, M2, M3, M4 ó M5). Tales muestras corresponden al mes y va de acuerdo al tiempo de estabilidad que se le quiere otorgar al líquido. Al indicar el número de muestra el programa cambia de color las celdas correspondientes al número de muestra.
- Fecha: fecha en la que se realizó la medición.
- Condiciones ambientales de trabajo iniciales.
- Presión: Es la presión ambiental que indica el barómetro al inicio de la medición.
- Humedad relativa: Es la humedad relativa que indica el medidor al inicio de la medición.

Prueba estadística con agua inicial. Dicha prueba es la que indicará si el aparato se encuentra en correcto funcionamiento y si las mediciones se encuentran en el rango indicado.

- Antes: Con el agua tipo I, que se usa como referencia. Se realizan dos mediciones y son las que pide antes de comenzar la prueba. Con dichas mediciones el programa hace la evaluación estadística, y con respecto a la incertidumbre del resultado indica si la celda está limpia o contiene impurezas. En el primer caso, el programa indica que se puede continuar la prueba con una leyenda en verde que dice “Comenzar”. En caso contrario, indicará con una leyenda en rojo “Limpiar” y despliega un mensaje que indica que la celda contiene impurezas y se tiene que realizar la limpieza de la misma. El programa muestra un mensaje en donde pregunta; si la limpieza ya se realizó. En caso afirmativo, vuelve a solicitar las dos mediciones con agua y vuelve a realizar la prueba estadística. En caso negativo el programa va a continuar desplegando dicho mensaje hasta que se realice la limpieza correspondiente. Cuando ya sea posible continuar con la medición el programa lo indicará y continuara al siguiente paso.
- Lecturas (1-10): Son las lecturas que realiza el densímetro digital correspondientes al número de muestra que se está analizando. Al introducir la lectura 10, el programa despliega un mensaje preguntando si los datos fueron introducidos correctamente, o si hubo alguna equivocación, de ser afirmativa la respuesta el programa seguirá al paso siguiente, de ser negativa vuelve a solicitar los datos del 1 al 10.

Condiciones ambientales de trabajo al final de la prueba.

- Presión: Es la presión ambiental que indica el barómetro al término de la medición.
- Humedad relativa: Es la humedad relativa que indica el medidor al término de la medición.

Prueba estadística con agua final. Dicha prueba es la que indicará si las celdas del aparato se limpiaron adecuadamente y si las mediciones se encuentran en el rango indicado.

- Después: Con el agua tipo I, se realizan dos lecturas como en la prueba estadística antes de la prueba, y esta se realiza de la misma forma. Una vez que la prueba sea aceptada, el programa despliega un mensaje para que los cambios sean guardados de forma manual.

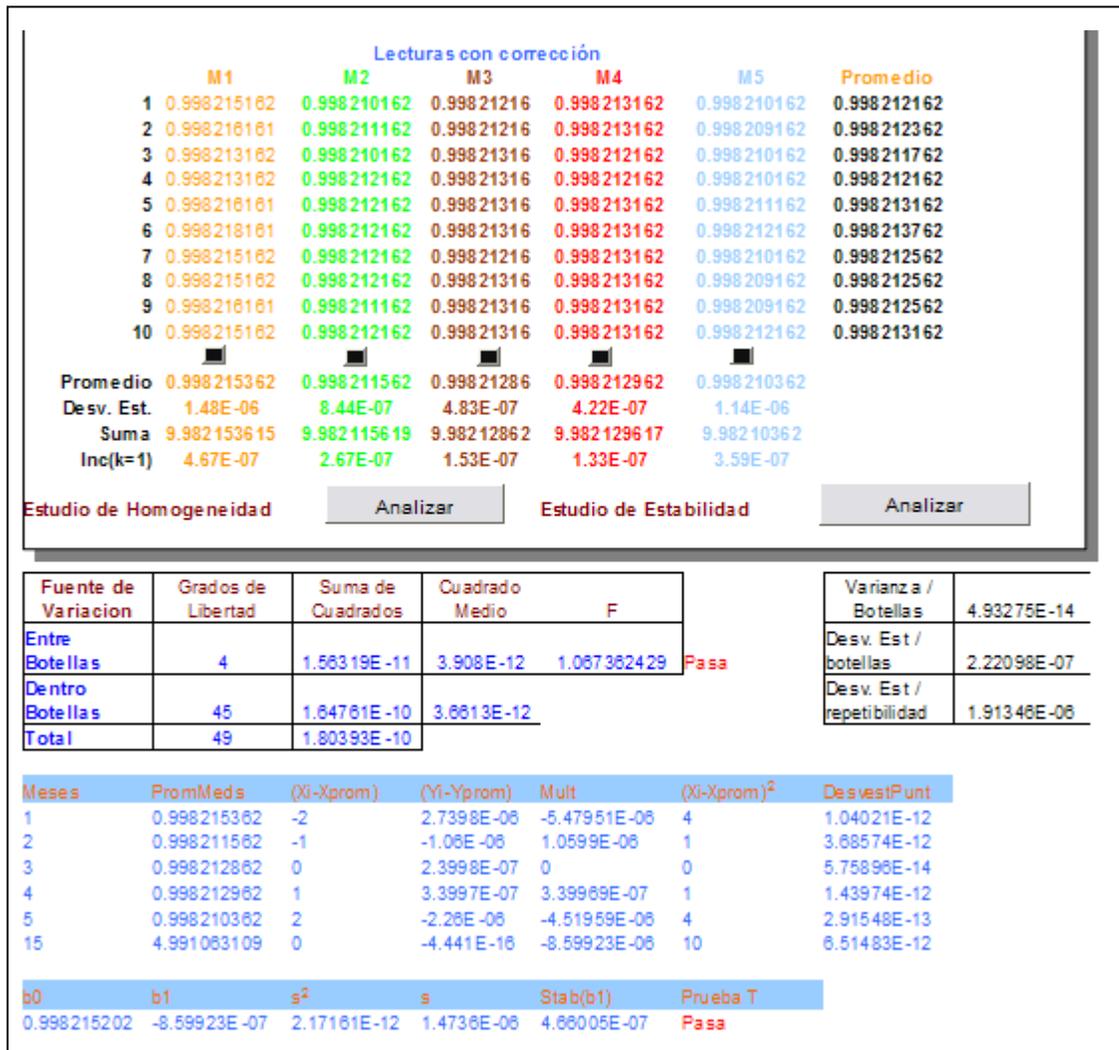


Figura 4. Pantalla 2 del programa análisis estadístico, de homogeneidad y estabilidad.

En la Figura 4 se muestra la pantalla del programa en la que se observan los campos con los resultados de las mediciones para las cinco muestras y en donde se van a realizar las pruebas para homogeneidad y estabilidad respectivamente, (en este ejemplo se analiza el agua tipo I) las pruebas se evalúan al pulsar los botones correspondientes con la leyenda “Analizar” siempre y cuando se cuente con todos los resultados de las 5 muestras.

➤ Estudio de homogeneidad:

Cuando se pulsa el botón “Analizar” para la prueba de homogeneidad, el programa evaluó la prueba para homogeneidad y se realiza un ANOVA, en la que se indica el resultado de la prueba F. Este es comparado con el valor crítico de un 95% de confianza para los correspondientes grados de libertad, y nos indica si la prueba es aceptada o rechazada. Así como nos indica otros parámetros del lado derecho como son la varianza entre botellas, la desviación estándar entre botellas y la desviación estándar de la repetibilidad.



➤ Estudio de Estabilidad:

Cuando se pulsa el botón de "Analizar" para la prueba de estabilidad, el programa evalúa la prueba para estabilidad mediante una regresión lineal de los datos. Se presenta una ecuación de la forma  $\rho = b_0 + b_1t$ , donde t es el tiempo en meses, para predecir el comportamiento del líquido a lo largo del tiempo otorgado para la estabilidad. Además se indica mediante la evaluación del estadístico t de student si dicha prueba es aceptada o rechazada comparándolo con el respectivo valor crítico para un 95% de confianza.

Las pruebas estadísticas para la estabilidad y la homogeneidad, son las que establece la guía ISO 35 para los MR.

[9]

Líquido	Agua_Tipo_1							
	M1	M2	M3	M4	M5	Promedio	Desv Est	Suma Total
Promedio	0.99821536	0.998211562	0.998212862	0.998212962	0.998210362	0.99821262	1.86E-06	
Desv Est	1.48E-06	8.44E-07	4.83E-07	4.22E-07	1.14E-06	8.72E-07	4.44E-07	
Inc	4.67E-07	2.67E-07	1.53E-07	1.33E-07	3.59E-07	2.76E-07	1.40E-07	
Presión(Prom)	80971.00	81087.00	80865.50	80942.50	81320.50	81037.30		
H.Rel(Prom)	46.09	39.15	42.44	39.91	40.97	41.71		
Suma	9.98215362	9.982115619	9.982128618	9.982129617	9.98210362			49.9106311
Fecha	09/06/2005	28/06/2005	06/07/2005	12/07/2005	11/08/2005			

Valor de densidad del líquido	2.76E-07
Incertidumbre	8.57E-07
Incertidumbre a largo plazo	4.28338E-06

Figura 5. Pantalla 3 del programa, Histórico de las mediciones y resultado final.

La Figura 5 muestra la pantalla del programa que se encuentra en la pestaña de Histórico, en donde se almacenan los siguientes datos para el líquido al que se le hicieron las mediciones:

- Promedio: Muestra el promedio de cada una de las mediciones y el promedio de los promedios.
- Desv. Est.: Muestra la desviación estándar de cada una y del total.
- Inc: Incertidumbre de cada una de las mediciones y el promedio de las incertidumbres.
- Presión (Prom.): Promedio de la presión inicial y final de cada una de las mediciones y promedio de todas las presiones.
- H. Rel. (Prom.): Promedio de la Humedad Relativa inicial y final de cada una de las mediciones y promedio de todas las Humedades Relativas.
- Suma: Sumatorias para los cálculos estadísticos.
- Fecha: Fecha en que fue realizada cada medición.

El último recuadro lo realiza al finalizar la muestra 5 e indica los siguientes tres valores (recuadro gris en la pantalla de la Figura 5):



- Valor de densidad del líquido: es el valor que se le asignará al líquido. Para ser comparado con el resultado del patrón nacional de densidad.
- Incertidumbre: es la incertidumbre asociada al valor de la densidad.
- Incertidumbre a largo plazo: es el valor de incertidumbre con respecto al tiempo de estabilidad a 5 meses.

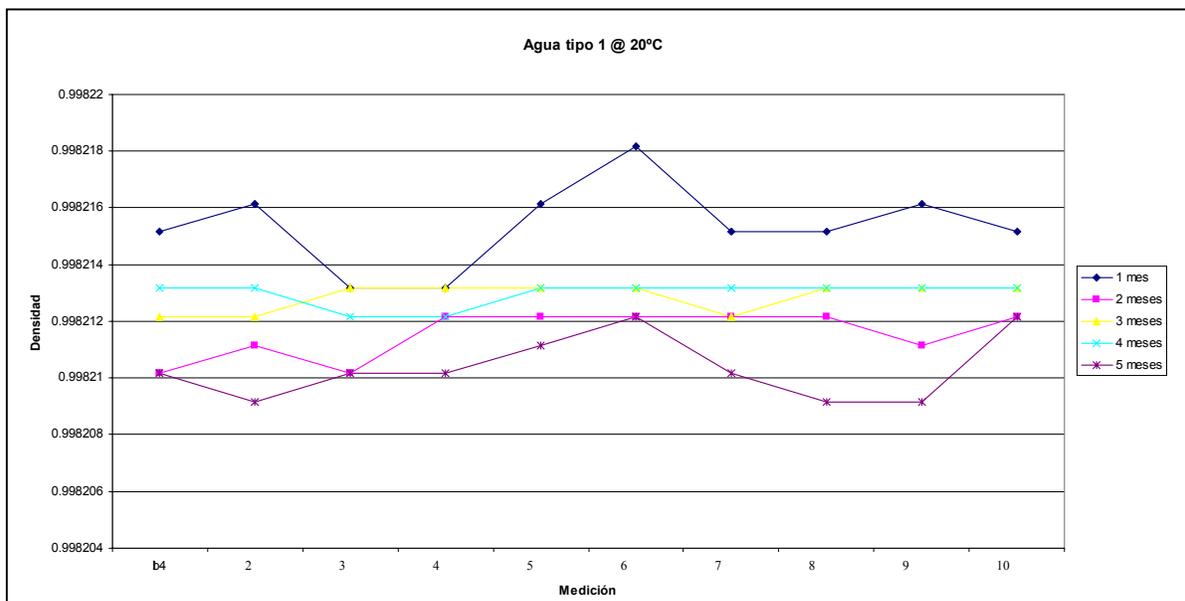


Figura 6. Pantalla 4 del programa, grafica de resultados.

La Figura 6 indica el comportamiento de las mediciones con respecto al tiempo. En este caso la grafica corresponde para las pruebas realizadas para el agua tipo I. Esta grafica es realizada por el programa una vez que se introducen los datos completos de la ultima muestra (M5).

Así el programa indica desde que se comienza la medición del líquido, si ésta se puede llevar a cabo, realizando una prueba estadística con agua. Esto para comprobar la limpieza de las celdas y la linealidad del densímetro. El programa pide todos los datos una vez iniciado y al terminar realiza otra prueba estadística con agua para comprobar que las celdas hayan quedado limpias de nueva cuenta. Al término de la columna M5 el programa elabora la grafica correspondiente a las mediciones con respecto al tiempo y se pueden realizar las pruebas estadísticas para evaluar la estabilidad y la homogeneidad de las mediciones, indicando si las pruebas son aprobadas o rechazadas. Genera también una base de datos en donde se almacena el histórico de las mediciones con todos los datos y cálculos, y al final calcula la densidad propuesta para el líquido, así como la incertidumbre asociada con dicho valor a corto y largo plazo. Para ingresar dicho programa a la División de masa y densidad del CENAM, este tiene que ser validado y se realizará el procedimiento (manual de usuario). Se muestra en la siguiente página una figura (Figura 7) donde se ve el diagrama de flujo del programa.

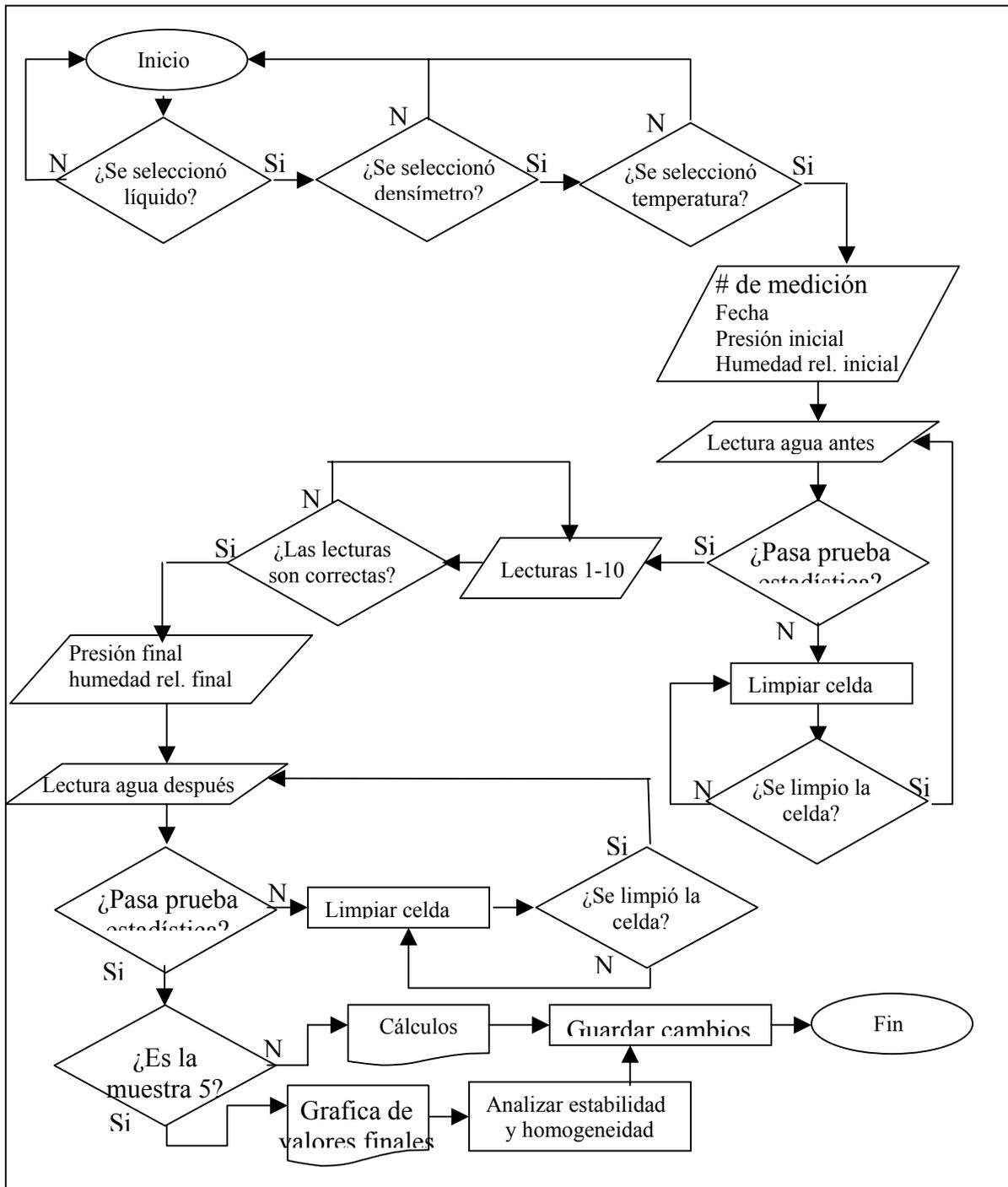


Figura 7. Diagrama de flujo del Programa



### 3.5.4 SELECCIÓN DE LOS LÍQUIDOS MÁS APROPIADOS

Una vez que se cuenta con los resultados de las pruebas de estabilidad, homogeneidad e incertidumbre, de las muestras analizadas con la utilización del programa, así como de un análisis exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas, de un análisis económico y de disponibilidad de los líquidos, se procede a seleccionar los que van a ser analizados en el sistema del patrón nacional de densidad ya que se requiere de mayor tiempo y las pruebas en dicho sistema son más costosas; con esta última prueba se determina el valor final de densidad del MR que es el que acompaña al certificado junto con su incertidumbre asociada.

### 3.5.5 MEDICIÓN DE TENSION SUPERFICIAL DE LOS LIQUIDOS

En el CENAM actualmente no se cuenta con un método para la medición de la tensión superficial, por lo tanto se implementó el procedimiento de medición, que se detalla en esta sección.

Los fenómenos superficiales son aquellos fenómenos físicos en los que intervienen fundamentalmente las moléculas que se encuentran en la superficie de separación entre dos medios no miscibles. Para el método aplicado en este trabajo, los medios de interés son el agua y la propia atmósfera. [17]

La energía de las moléculas en el interior del líquido, la cual depende directamente de la naturaleza del líquido principalmente, es diferente de la energía de las moléculas de la superficie, pues estas últimas sólo están ligadas a otras moléculas del propio líquido por un lado de la superficie divisoria. De este modo, las partículas que están en la capa superficial de un líquido poseen exceso de energía con relación a las que están en el interior. Dentro del líquido cada partícula está rodeada por vecinas próximas que ejercen sobre ella fuerzas intermoleculares de cohesión; por simetría estas fuerzas se ejercen en todos sentidos y direcciones por lo que la resultante es nula. Sin embargo, las partículas de la superficie del líquido se encuentran rodeadas por arriba por otro tipo de moléculas (aire en este caso). Como en un gas la concentración de partículas es muy pequeña, la interacción entre las moléculas del gas exterior y las del líquido es despreciable, por lo que existe una fuerza tangencial neta en la superficie del líquido, dirigida hacia su interior que se opone a que las moléculas de líquido se escapen de su superficie. Esta fuerza superficial lleva asociada una energía (que sería el trabajo necesario para arrancar una molécula de la superficie), definida como la diferencia entre la energía de todas las moléculas junto a la superficie divisoria (de los dos medios) y la que tendrían si estuvieran en el interior de sus respectivos fluidos.

Esta energía superficial  $u$  es por tanto proporcional al área  $S$  de la superficie libre del líquido:

$$u = \gamma \cdot S \quad (4)$$

Donde:  $\gamma$  = Tensión superficial.



Existen varios métodos para la medición de la tensión superficial de los líquidos, entre los que destacan, el método de la burbuja creciente, el método del anillo, el método del capilar y el método de la cuerda. Algunos otros métodos dependen de la composición química para algunas sustancias, pero todos los mencionados anteriormente requieren de correcciones y de consideraciones que se tienen que tomar en cuenta para obtener un resultado adecuado. [18]

Este trabajo presenta la evaluación de la tensión superficial mediante el método de pesada hidrostática [20], el cual no requiere de ninguna corrección extra, y los resultados que ofrece son satisfactorios en el nivel de incertidumbre deseado para un método no desarrollado que es de  $1 \times 10^{-1}$  mN/m.

### 3.5.5.1 MÉTODO

Este método está basado en el principio de Arquímedes el cual dice: "Todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical hacia arriba igual al peso del fluido desalojado". [19]

Entonces, al sumergir un cuerpo en el seno de algún líquido, el cuerpo sufre una fuerza de atracción en la superficie ejercida por los enlaces de las moléculas la cual es proporcional a esta superficie, formando también un menisco alrededor de todo el cuerpo del que podemos conocer el peso aparente ( $G_w^S$ ) relacionado con la ecuación (5) dada por:

$$G_w^S = \gamma \cdot U \quad (5)$$

Donde:  $U$  = perímetro del cuerpo

Conociendo entonces la relación de la fuerza de las moléculas con la superficie de contacto, en este caso se trata de sumergir una espiga de boro silicato de forma vertical, sostenida por una suspensión hecha con un material que no cambie sus condiciones con el tiempo ya que si lo hace afectaría el sistema de pesada. La espiga debe ser de diámetro, masa y volumen conocidos, con graduaciones en su interior, esto para evitar cualquier tipo de interacción con el líquido al poner alguna marca por fuera de la espiga. La espiga, tiene entonces una circunferencia  $U$  dada por:

$$U = \pi \cdot d \quad (6)$$

Tomando en cuenta los parámetros de los que depende el peso aparente del menisco se tiene que:



$$G_W^S = m_W \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_F}\right) \cdot g \quad (7)$$

Donde:  $\rho_L$  = Densidad del líquido

$\rho_F$  = Densidad del aire

$m_W$  = Masa del menisco

De la ecuación (5) se despeja el término de la tensión superficial y se sustituyen los términos definidos, se obtiene:

$$\gamma = m_W \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_F}\right) \cdot \frac{g}{\pi \cdot d} \quad (8)$$

De la espiga, se mencionó que debería tener graduaciones, principalmente interesa una división en la parte central la cual divide la espiga en dos partes, no necesariamente iguales con esto:

$$V_T = V_1 + V_2 \quad (9)$$

Cuyos valores se pueden determinar pesando con una balanza como se ve en la Figura 8. De esta forma se sumerge la espiga hasta la marca indicada, esto será  $V_1$ , se realizan las mediciones correspondientes con los procedimientos para pesada hidrostática, con lo que se tiene:

$$W_1 \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}\right) = m - \rho_F \cdot V_1 - \rho_L \cdot (V_T - V_1) + m_w \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_F}\right) \quad (10)$$

Donde  $W_1$  es el valor de la pesada para  $V_1$  y  $\rho_G$  es la densidad del patrón utilizado en la medición correspondiente.

Posteriormente se voltea la espiga, lo que será  $V_2$  de igual forma queda:

$$W_2 \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}\right) = m - \rho_F \cdot V_2 - \rho_L \cdot (V_T - V_2) + m_w \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_F}\right) \quad (11)$$

Se resuelven simultáneamente las ecuaciones (10) y (11) obteniendo entonces:



$$m_w \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_F}\right) = \frac{(W_1 + W_2) \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}\right) + (\rho_F + \rho_L) \cdot V_T - 2m}{2} \quad (12)$$

Sustituyendo finalmente la ecuación (12) en la ecuación (8) se tiene para la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{(W_1 + W_2) \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}\right) + (\rho_F + \rho_L) \cdot V_T - 2m}{2} \cdot \frac{g}{\pi \cdot d} \quad (13)$$

Se mide  $V_1$  y  $V_2$  con la balanza teniendo especial consideración en la localización del menisco [19].

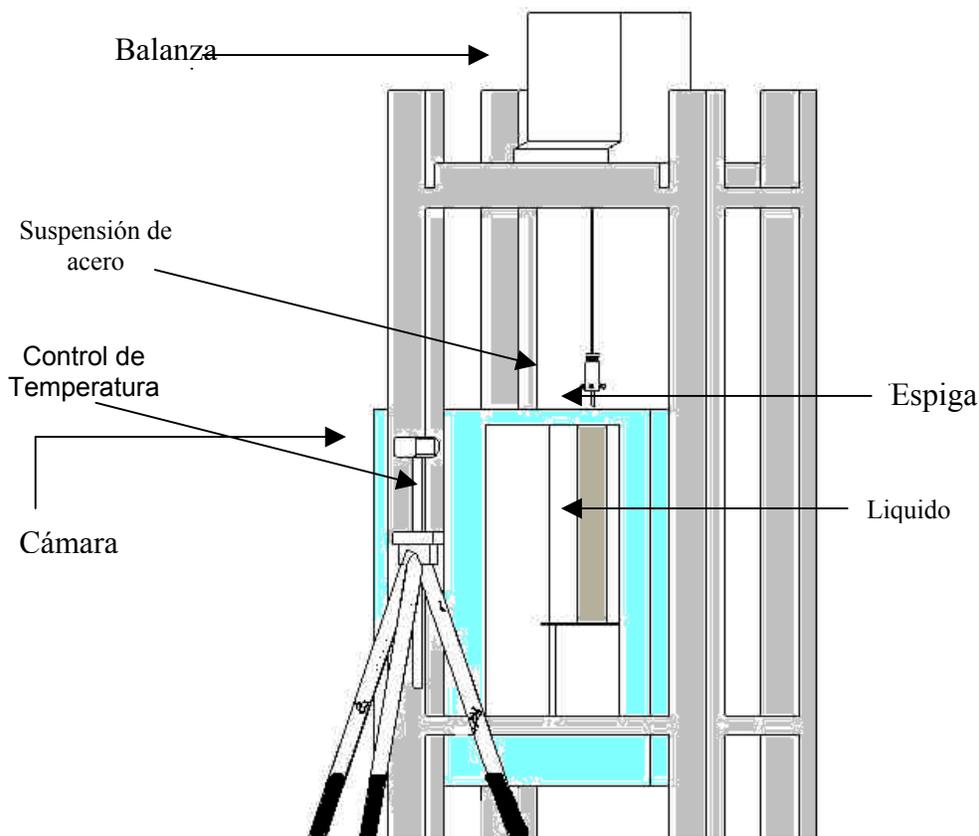


Figura 8. Sistema de Medición.

Además del método anteriormente descrito se usó una correlación para calcular el valor de la tensión superficial, la cual es la correlación de Macleod-Sudgen [34] la ecuación dada por:

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (14)$$



Donde:  $\gamma$  = tensión Superficial

$P$  = Parámetro independiente de la temperatura (estimado a partir de la estructura de la molécula)

$\rho_L$  = Densidad del líquido

$\rho_V$  = Densidad de vapor del líquido.

Se utilizó esta correlación ya que se cuenta con los valores de densidad evaluados para cada líquido con una incertidumbre relativamente pequeña y es con dicho parámetro ( $\rho_L$ ) que se puede determinar la tensión superficial, asignando una incertidumbre parecida a dicho valor de tensión superficial. En el Anexo E se presenta un ejemplo del calculo de la tensión superficial mediante la aplicación de la correlación.

### 3.5.5.2 LOCALIZACIÓN DEL MENISCO

Es importante que la localización del menisco se efectúe de forma minuciosa, ya que de las variables de influencia esta es la que tiene mayor peso en la obtención de un buen resultado. Se muestra un diagrama (Figura 9) y una foto (Figura 10) de la localización de la marca en el líquido, la cual, para ser mejor observada se debe ubicar por debajo de la superficie del líquido de prueba (cinco grados aproximadamente con respecto a la horizontal) hasta observar una elipse formada por el menisco, y ubicar la marca de la espiga exactamente sobre una línea imaginaria que denota el eje mayor de la elipse. [21]

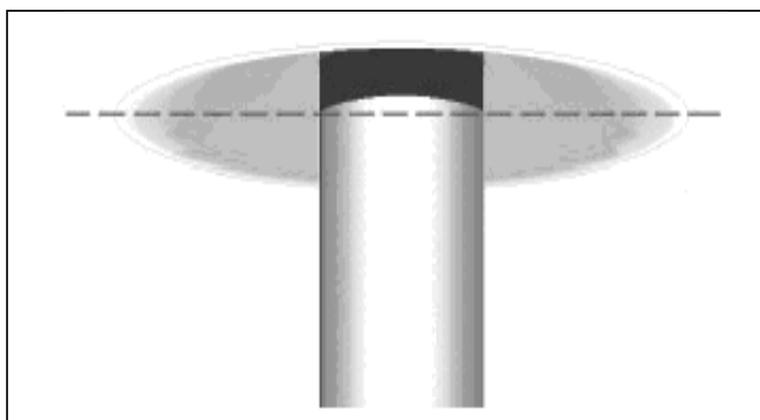


Figura 9. Diagrama de la ubicación del menisco.

Al dar vuelta para medir  $V_2$  se debe tener también especial cuidado en la localización del menisco, ya que esta parte del procedimiento es la que define la incertidumbre en el resultado del valor de la tensión superficial.

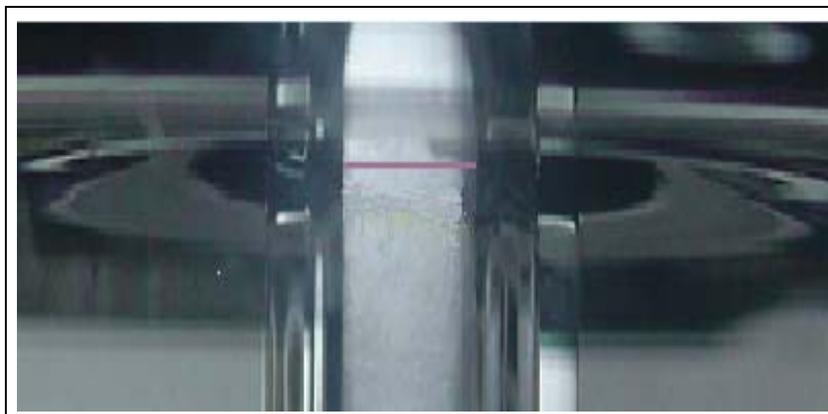


Figura 10. Ejemplo de la alineación del menisco.

Debe contarse con un laboratorio adecuado para las mediciones, en el que se pueda tener bajo control, las condiciones ambientales y la temperatura del líquido problema, el cual además, debe estar en un contenedor que permita la visualización de la espiga. Como no se debe contaminar el sistema de pesada, para su manejo se usan guantes.

### **3.5.6 MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD DE LOS LÍQUIDOS**

A una muestra de 100 ml de cada líquido, se le determinó la viscosidad en tres puntos de temperatura (15, 20 y 25 °C respectivamente) para generar una correlación de cada líquido. Con los valores que se obtuvieron de la viscosidad se puede elaborar una ecuación para predecir el comportamiento de la viscosidad de cada líquido con respecto a la temperatura, dichas ecuaciones se presentan en la sección de resultados. A continuación se presentan los valores obtenidos de la medición de la viscosidad a 20 °C para cada uno de los líquidos en la Tabla 11.

Se cuenta con un informe, en donde se presentan los valores de viscosidad con sus respectivas incertidumbres para cada uno de los líquidos ya que tienen que estar en la carpeta del sistema de densidad.



Tabla 10. Valores de viscosidad de los líquidos a 20°C.

Líquido	Viscosidad Cin(mm <sup>2</sup> /s)
i-Octano	0.73
n-Nonano	0.99
n-Decano	1.26
Pentadecano	3.69
Ciclohexano	1.26
Etilenglicol	18.88
Trietilenglicol	42.56
Glicerina	1111.11
Acido Fosfórico	15.02
Tetracloroetileno	0.36

### 3.5.7 CARACTERIZACIÓN EN DENSIDAD DE LOS LÍQUIDOS

Para las pruebas concernientes a la caracterización en densidad, se ocupa el laboratorio del patrón de densidad. Se tiene que prever que ningún líquido afecte al Patrón nacional de densidad BK7, el cual, es una esfera de zirconio caracterizada en masa y volumen. Se deben de tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Antes de comenzar la calibración se tiene que asegurar que el patrón sólido BK7 se encuentre limpio, siempre que el material del sólido lo permita se podrá usar alcohol, acetona o algún otro solvente, el uso de una perilla de hule puede ser una opción para retirar la pelusa o polvo existente.
- El sólido debe estar perfectamente limpio antes de proceder a la calibración, y el material empleado para su limpieza dependerá de las características del patrón ya que se debe evitar al máximo cualquier deterioro en la superficie del patrón, ya que cambiaría su masa y su volumen. (Procedimiento de referencia número 730-AC-P.178).
- Después de la limpieza se debe dejar un tiempo de ambientación del patrón BK7 inmerso en el líquido a determinar su densidad al menos de 24 h antes de realizar las mediciones.

#### 3.5.7.2 PESADA DEL SÓLIDO INMERSO EN EL LÍQUIDO

En la Figura 11 se muestra el sistema de pesada hidrostática, que se utiliza para realizar las mediciones en el laboratorio del patrón nacional de densidad y el cual se describe posteriormente, y se basa en el principio de



Arquímedes. En el hay tres sensores RTD's PT100, uno para cada posición, para monitorear la temperatura del líquido alrededor del sólido BK7, que es el patrón que se usará para la determinación de la densidad de los líquidos, dicho patrón fue caracterizado en masa y volumen en el centro de mediciones de Alemania, PTB.

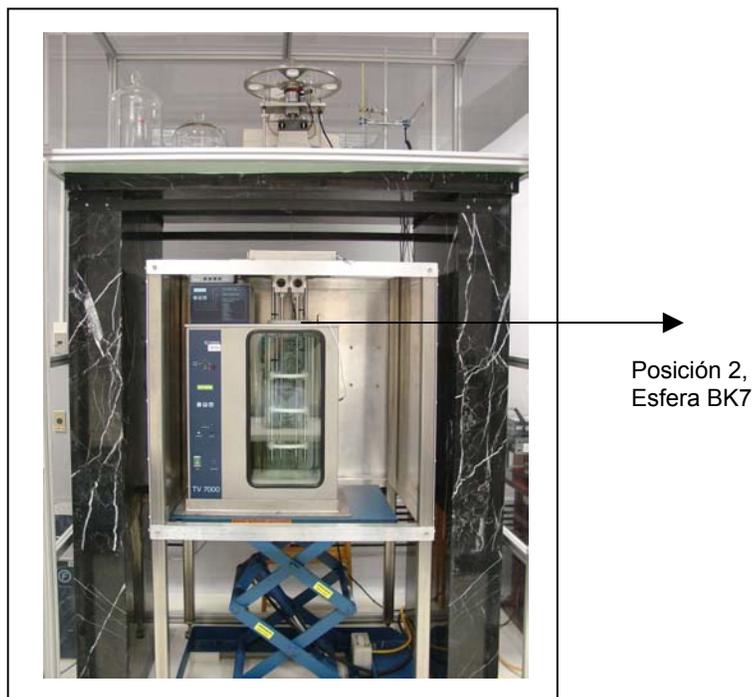


Figura 11. Sistema de pesada Hidrostática

El sistema para intercambiar la esfera con el patrón, está controlado por una computadora de manera automática. El sistema de pesada hidrostática estará alternando la operación con el alternador de carga, arriba de la balanza, para colocar los patrones de acero inoxidable, realizando la siguiente secuencia:

- 1.- Girar el alternador a posición 1 (patrón ,  $P_{\text{inox}2}$ ).
- 2.- Baja el sólido ( $P_{\text{BK}7}$ ).
- 3.- Se espera un tiempo de estabilización y se tara la balanza.
- 4.- Sube el sólido BK7 para dejar libre el plato de la balanza.
- 5.- Se activa el alternador para colocar el patrón  $P_{\text{inox}2}$  en el plato de la balanza.
- 6.- Se ajusta el valor de  $P_{\text{inox}2}$  lo más cercano al valor nominal del sólido BK7.
- 7.- Se activa el alternador para liberar el plato de la balanza.
- 8.- Baja sólido BK7 (posición 2 del sistema hidrostático) a la posición de carga por debajo de la balanza.
- 9.- Espera tiempo de estabilización para tomar la lectura de la balanza.



- 10.- El programa toma la lectura de la balanza, las condiciones ambientales, la temperatura del líquido y lo guarda en un archivo.
- 11.- Sube el sistema hidrostático la posición 2, sólido BK7.
- 12.- Baja el alternador a la posición de carga arriba de la balanza.
- 13.- Se espera el tiempo de estabilización para tomar la lectura de la balanza.
- 14.- El programa toma la lectura de la balanza, las condiciones ambientales, la temperatura del líquido y lo guarda en un archivo.
- 15.- Sube el alternador.
- 16.- Se repite la secuencia N-veces para BK7 y  $P_{inox2}$ .

Las lecturas de la balanza, las condiciones ambientales (temperatura, presión, punto de rocío y humedad relativa) así como las temperaturas del líquido serán capturadas por la computadora cada vez que el metrólogo oprima el botón de imprimir en la balanza o cada vez que la balanza haya alcanzado el tiempo de estabilización para el modo automático.

Para la pesada en el líquido es necesario realizar mediciones para BK7 de tal manera que se hace una secuencia de comparación de la esfera como sigue:

- 1.- Pesada en el líquido del sólido BK7

Se realiza por sustitución simple:

- 1.- Esfera BK7 – Patrón Acero Inoxidable  $P_{inox2}$
- 2.- Esta secuencia se repite 6 veces.

Cada lectura de la balanza es enviada a la computadora con las lecturas de las condiciones ambientales y la temperatura del líquido en cada punto, de tal modo que se tendrá para cada esfera una tabla como la que se muestra en la Tabla 12. En la que los campos en blanco son ocupados por la indicación de los aparatos para cada medición.

Se calcula la densidad del aire ( $\rho_a$ ) con los valores de temperatura, presión y humedad relativa, así como la incertidumbre de la densidad del aire ( $u_{\rho_a}$ ), con la ecuación del CIPM [19].

Para calcular la densidad del líquido al nivel de los patrones sólidos de densidad se aplica la siguiente ecuación:

$$\rho_{L1} = \frac{m_{P_{S1}} - m_{inox1} - \rho_{air} V_{inox1} [1 + \alpha_{inox} (t_{air} - 20)] - \Delta m_{P_{S1}} + Gc_{P_{S1}}}{V_{P_{S1}} [1 + \alpha_{P_{S1}} (t_{liq} - 20)] \cdot [1 - \beta_{P_{S1}} (p_{liq} - 101325Pa)]} \quad (19)$$

Donde:



- $m_{inoxI}$  Masa del patrón de acero inoxidable para la pesada en el líquido del patrón sólido de densidad  $P_{S1}$ .
- $\rho_{air}$  Densidad el aire calculada con la medición de la presión del aire, temperatura y punto de rocío.
- $V_{PSI}$  Volumen del patrón sólido de densidad  $P_{S1}$  a 20 °C y a 101,325 kPa (Valores normalizados).
- $V_{inoxI}$  Volumen del patrón de acero inoxidable a 20 °C para la pesada en el líquido del patrón de densidad  $P_{S1}$ .
- $\alpha_{inoxI}$  Coeficiente de expansión térmico del patrón de acero inoxidable.
- $\Delta m_{PSI}$  Diferencia en masa de las lecturas de la balanza para la pesada en el líquido del patrón  $P_{S1}$
- $G_{CPSI}$  Corrección por gravedad de la diferencia de alturas de los centros de gravedad entre el patrón  $P_{S1}$  y el patrón de masa.

Tabla 11. Pesadas en el agua

Ciclo	Esfera (g)	Patrón de Masa (g)	Temperatura (°C)	Presión (Pa)	Temp. Punto Rocío (°C)	Temperatura Líquido (°C)
1	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx
2	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx
3	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx
4	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx
5	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx
6	Xxx		Xxx	xxx	xxx	xxx
		Xxx	Xxx	xxx	xxx	xxx
			Xxx	xxx	xxx	xxx



La incertidumbre se evalúa con la siguiente ecuación, contenida en el procedimiento para determinar la incertidumbre de la división de masa y densidad [19]:

$$\begin{aligned} u_{\rho_{L1,2}}^2 = & \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial m_{P_{S1,S2}}} u_{P_{S1,S2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial m_{inox1,2}} u_{m_{inox1,2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial \rho_{air}} u_{\rho_{air}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial V_{S1,2}} u_{V_{inox1,2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial \alpha_S} u_{\alpha_S} \right)^2 + \\ & \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial t_{air}} u_{t_{air}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial \Delta m_{PS1,S2}} u_{\Delta m_{PS1,S2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial Gc_{BK7}} u_{Gc_{PS1,S2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial V_{PS1,S2}} u_{V_{PS1,S2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial \alpha_{PS1,S2}} u_{\alpha_{PS1,S2}} \right)^2 \\ & + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial t_{liq}} u_{t_{liq}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial \beta_{P_{S1,S2}}} u_{\beta_{PS1,S2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_{L1,2}}{\partial p_{liq}} u_{p_{liq}} \right)^2 \end{aligned} \quad (20)$$

### 3.5.8 ENVASADO Y ETIQUETADO

Para el caso del envasado, se especifica como lo indica las normas [10] y [13] que se debe tener cuidado de no contaminar el líquido, y éste debe ser llevado a cabo cuando se produzca un nuevo lote del MR, o cuando el MR sea solicitado. Para llevar a cabo este paso, se deben tener en cuenta varias consideraciones, las cuales se mencionan a continuación y seguir el siguiente procedimiento:

- Verificar que el líquido solicitado se encuentre en existencia y en la presentación solicitada.
- De la cantidad solicitada, tomar 50 ml más para realizar una prueba con el densímetro digital así como verificar el valor para elaborar el certificado.
- Tomar todo el material necesario para el envasado.
- La botella estéril en la que se va a vender el líquido.
- Un embudo limpio para vaciar el líquido.
- La tapa con embolo de teflón.
- La envoltura plástica para sellar la botella.
- La etiqueta del líquido.
- Usar guantes estériles sin talco.
- Vasos de precipitado limpios.

Las etiquetas son elaboradas con base en lo que establece la norma mexicana correspondiente [10], y contienen los datos que identifican al líquido tales como se muestran en la Tabla 13.



Tabla 12. Contenido de las etiquetas de los MRC.

Contenido
Código interno del MRC.
Tipo de material y características.
Valor de referencia.
Fabricante / Suministrador.
Referencia catálogo / N° de fabricación o lote.
Referencia certificado y emisor.
Fecha de envasado y fecha de caducidad.
Ubicación o almacenamiento.
Persona responsable del MRC.
Información: seguridad, manipulación, etc.
Cuadro NFPA.
Observaciones.

### 3.5.9 ELABORACIÓN DEL CERTIFICADO

Se cuenta con un formato para los certificados de cada MR, dicho contenido es propuesto por la NMX-CH-161-IMNC-2006 [10] y se muestra a continuación:

- Nombre del cliente: Se escribirá con negritas y en mayúsculas el nombre principal de la empresa y en caso de ser necesario en un segundo renglón se escribirá las dependencias o anexos de la misma empresa. El nombre debe estar impreso en todas las hojas.
- Nombre y dirección del organismo que certifica: Centro Nacional de Metrología
- Título del documento: Certificado de Material de referencia.
- Número de certificado: Se deberá de escribir en negritas y se compone de CNM-CC-730-No. de certificado/año de emisión. Este número debe estar impreso en todas las hojas.
- No. de Servicio: Emitido por el Sistema de Control de Servicios
- Nombre del material, código y número de lote. Asignados por la división.
- Descripción del MRC: Estado, color.
- Utilización prevista: Calibración de equipos, verificación de un método.
- Instrucciones de utilización.
- Información sobre aspectos de seguridad: Incluir hoja de seguridad.
- Nivel de homogeneidad.
- Valores certificados y sus incertidumbres.
- Trazabilidad.
- Valores obtenidos por el laboratorio.



- 
- Fecha de certificación y periodo de estabilidad.
  - Nombre y firmas de los certificadores.
  - Patrón: Se menciona a los patrones utilizados Incluyendo la identificación de estos, que puede incluir la marca, tipo y número de serie, su trazabilidad a las unidades del SI correspondientes.
  - El equipo de medición utilizado: Se refiere al equipo que afecte directamente en el resultado de la calibración. Como ejemplo de ello podemos mencionar a los instrumentos para pesar, equipo de medición ambiental o en su caso equipos para determinar la densidad. Incluyendo la identificación estos, que puede incluir la marca, tipo y número de serie.
  - Condiciones ambientales de medición: Son las condiciones ambientales promedio bajo las cuales se realizó la calibración del MR.

En el Anexo D se muestra el ejemplo del certificado del i-Octano, el cual fue elaborado específicamente para este proyecto, para los MR de CENAM.

### 3.5.10 MEDICIONES DE SEGUIMIENTO

Las mediciones de seguimiento deben llevarse a cabo para mantener un control sobre los valores de referencia del material, y se debe comunicar al cliente sobre el mínimo cambio en el valor de las propiedades, las mediciones de seguimiento se deben llevar a cabo al menos cada dos meses para cada líquido en el densímetro digital por el personal calificado, así como llevar el registro en la bitácora correspondiente.



### 3.6 MATERIALES Y EQUIPOS

Para la realización del proyecto se ocuparon diferentes materiales, tales como: materia prima, cristalería de laboratorio, dispositivos electrónicos, así como patrones nacionales para dar trazabilidad a los MR, todos ellos se mencionan en las siguientes tablas.

Tabla 13. Líquidos utilizados.

Líquido	Proveedor	Pureza	Uso
i-Octano	Sigma-Aldrich	98%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad.
n-Nonano	Acros	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad.
n-Decano	J.T. Backer	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad.
Pentadecano	J.T. Backer	98%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad.
Ciclohexano	J.T. Backer	98%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad.
Agua tipo I	CENAM	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Pruebas estadísticas. Limpieza.
Trietilenglicol	J.T. Backer	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de viscosidad.
Etilenglicol	J.T. Backer	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad.
Glicerina	J.T. Backer	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de viscosidad.
Acido Fosfórico	J.T. Backer	85%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de viscosidad.
Tetracloroetileno	PTB	99%	Determinación de la estabilidad, homogeneidad. Determinación de densidad. Determinación de viscosidad. Determinación de la tensión superficial.
Etanol	J.T. Backer	98%	Limpieza
Éter de petróleo	J.T. Backer	99%	Limpieza
Acetona	J.T. Backer	99%	Limpieza



Tabla 14. Materiales, equipos y accesorios.

Aparatos	Marca/Modelo	Accesorios	Método	Uso
Densímetro digital.	Antón-Paar DMA5000 DMA58 DSA5000	Jeringa de vidrio Jeringa normal Vasos de precipitados Guantes Toallas antipelusa	Tubo vibrante	Determinación de la estabilidad y homogeneidad.
Medidor de presión.	Mensor 15000 DPG II		Digital	Condiciones ambientales
Medidor de temperatura.	DHM200		Digital	Condiciones ambientales
Medidor de humedad relativa	DHM200		Digital	Condiciones ambientales
Baño Termostático	Tamson TV7000	Resistencias de temperatura	Digital	Determinación de densidad Determinación de tensión superficial.
Sistema del patrón nacional de densidad	CENAM	Baño termostático Balanza Controlador de temperatura Resistencias para temperatura Vaso para líquido de 50 L.	Pesada Hidrostatica.	
Balanza con impresora	Mettler toledo	Patrones de masa	Pesada	Determinación de la tensión superficial. Determinación de la densidad.
Medidor de temperatura	Hart Scientific	Resistencia	Digital	Control de baño termostático
Cámara digital	Pulnix AccuPixel	Cable de datos	Digital	Determinación de la tensión superficial.

### 3.7 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

Con base en la protección al ambiente y según la NOM-052-SEMARNAT-1993 los residuos se separan en frascos en los cuales se conoce no van a reaccionar entre ellos y periódicamente hay una recolección de residuos peligrosos en un edificio especialmente dedicado para este caso, para ello se sigue el siguiente procedimiento:

- 1.- Depositar conforme se vayan generando los residuos en sus contenedores según el líquido que sea y sus características.
- 2.- Contar con un lugar destinado para mantener los contenedores.
- 3.- Esperar a que envíen la convocatoria que indica que hay recolección de residuos peligrosos.
- 4.- Contar con la hoja de seguridad de cada uno de los líquidos que se hayan recolectado.
- 5.- Llenar la hoja para la disposición de acuerdo a los procedimientos de la disposición de residuos peligrosos de CENAM.



## IV. RESULTADOS

Para una mejor comprensión de los resultados estos se presentan por secciones comenzando por el análisis de estabilidad y homogeneidad, continuando con los resultados de las mediciones de la viscosidad y del procedimiento para la medición de la tensión superficial, después los de la calibración de los líquidos para la asignación de los valores en densidad y finalmente el sistema de calidad como quedó finalmente.

### 4.1 ESTABILIDAD Y HOMOGENEIDAD

En la Tabla 15 se presentan los resultados de las mediciones en densidad en los densímetros digitales de cada líquido, en la Tala se presenta el valor final de densidad, la incertidumbre a corto plazo (un mes) y la incertidumbre a largo plazo (cinco meses). Se muestran los resultados de las mediciones para el análisis de estabilidad y homogeneidad de los líquidos candidatos a MRC en la Tabla 16, en dicha Tabla se presentan los valores del análisis de homogeneidad (prueba F) con los siguientes parámetros: valor obtenido de la prueba ( $F_{obt.}$ ), valor crítico de F ( $F_c$ ), y se presentan los valores para el análisis de la estabilidad con los parámetros: valor obtenido de la prueba ( $t_{obt.}$ ), valor crítico ( $t_c$ ), la ecuación lineal obtenida de la prueba t. Se presentan gráficas que son generadas por el programa (ProgDen) de forma autónoma, en las que se observa el comportamiento de los líquidos en el periodo de los cinco meses.

Tabla 15. Resultados en densidad de los líquidos analizados en el densímetro digital a 20°C.

Líquido	Valor en densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Incertidumbre a corto plazo (g/cm <sup>3</sup> )	Incertidumbre a largo plazo (g/cm <sup>3</sup> )
i-Octano	0,6902424	2,4662 e-05	1,2433 e-04
n-Nonano	0,7176854	1,7914 e-05	8,9574 e-05
n-Decano	0,7306754	2,2760 e-04	1,3603 e-03
n-Pentadecano	0,7685916	4,4625 e-06	2,2312 e-05
Etilenglicol	1,1133625	7,8228 e-05	3,9114 e-05
Trietilenglicol	1,123180	1,5199 e-05	7,5997 e-05
Ac. Fosfórico 75%	1,579415	3,8861 e-04	1,9430 e-04
Glicerina	1,260713	7,4899 e-05	3,744 e-04
Ciclohexano	0,778555	5,1990 e-05	2,5995 e-05
Tetracloroetileno	1,622627	3,9317 e-05	1,9658 e-04

En la Figura 12 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, esto para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para



este caso no se observó ningún problema. En la Figura 13 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso solo se observó una variación en M3 siendo atribuido a una posible impureza en la celda, sin embargo dicha impureza no es considerable para el valor de la densidad.

Tabla 16. Resultados del análisis de estabilidad y homogeneidad de los líquidos a 20°C.

Líquido	F <sub>obt.</sub>	F <sub>c</sub>	Pasa	T <sub>obt.</sub>	T <sub>c</sub>	Pasa	Ec. lineal
i-Octano	0,097	2,124	✓	2,491 e-05	2,92	✓	y= 0,60196 – x 2,1229 e-05
n-Nonano	0,180	2,124	✓	3,620 e-05	2,92	✓	y= 0,71773 – x 1,6143 e-05
n-Decano	0,288	2,124	✓	3,688 e-04	2,92	✓	y= 0,72895 – x 5,7507 e-04
n-Pentadecano	0,145	2,124	✓	6,751 e-06	2,92	✓	y= 0,76854 – x 1,5015 e-05
Etilenglicol	0,030	2,124	✓	2,493 e-05	2,92	✓	y= 1,11321 – x 5,0898 e-05
Trietilenglicol	0,113	2,124	✓	2,503 e-05	2,92	✓	y= 1,12297 – x 6,7727 e-05
Ac. Fosfórico 75%	0,060	2,124	✓	1,083 e-04	2,92	✓	y= 1,57876 – x 2,1619 e-04
Glicerina	0,142	2,124	✓	3,456 e-04	2,92	✓	y= 1,26071 – x 2,4657 e-04
Ciclohexano	0,062	2,124	✓	1,347 e-05	2,92	✓	y= 0,77853 – x 5,7952 e-06
Tetracloroetileno	0,307	2,124	✓	3,634 e-05	2,92	✓	y= 1,62261 – x 4,7808 e-05

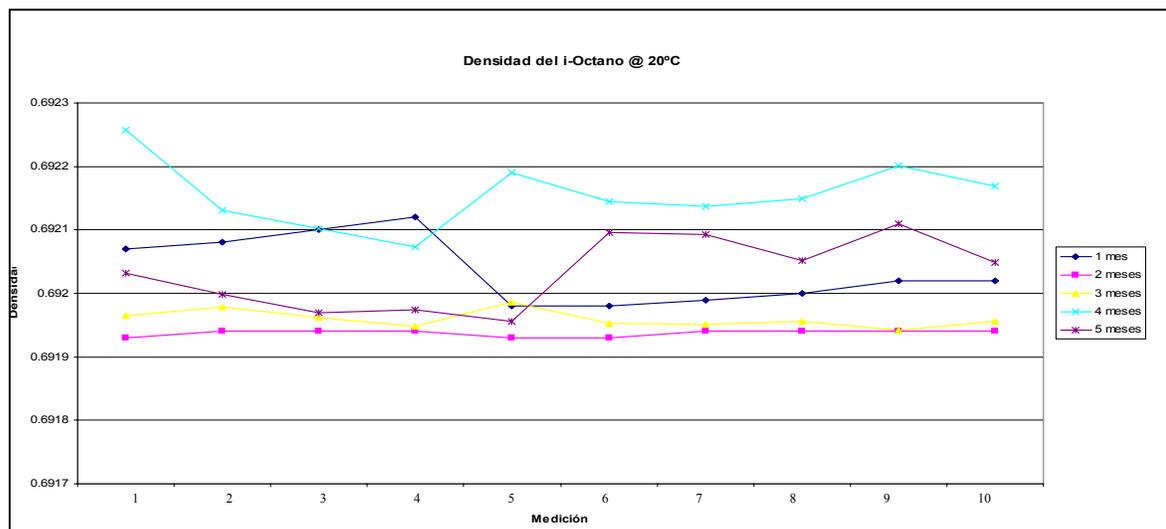


Figura 12. Comportamiento de las mediciones en densidad del i-Octano.

En la Figura 14 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso se



observó una impureza en el mes 5 atribuida a la incorrecta limpieza de la celda. En la Figura 15 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso no se observó ningún problema.

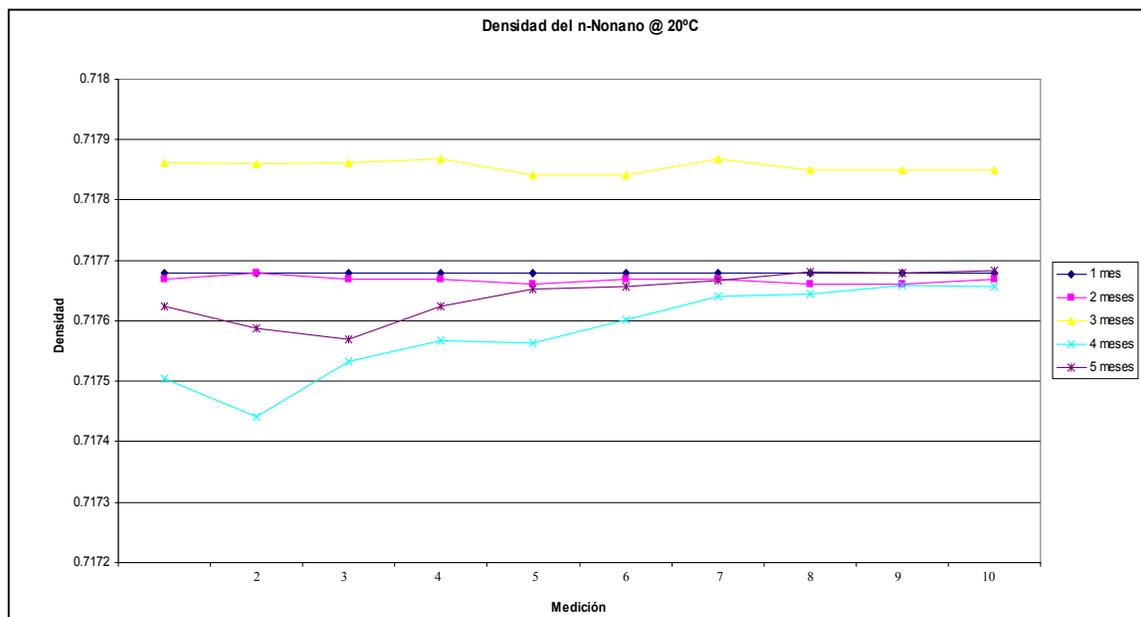


Figura 13. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Nonano.

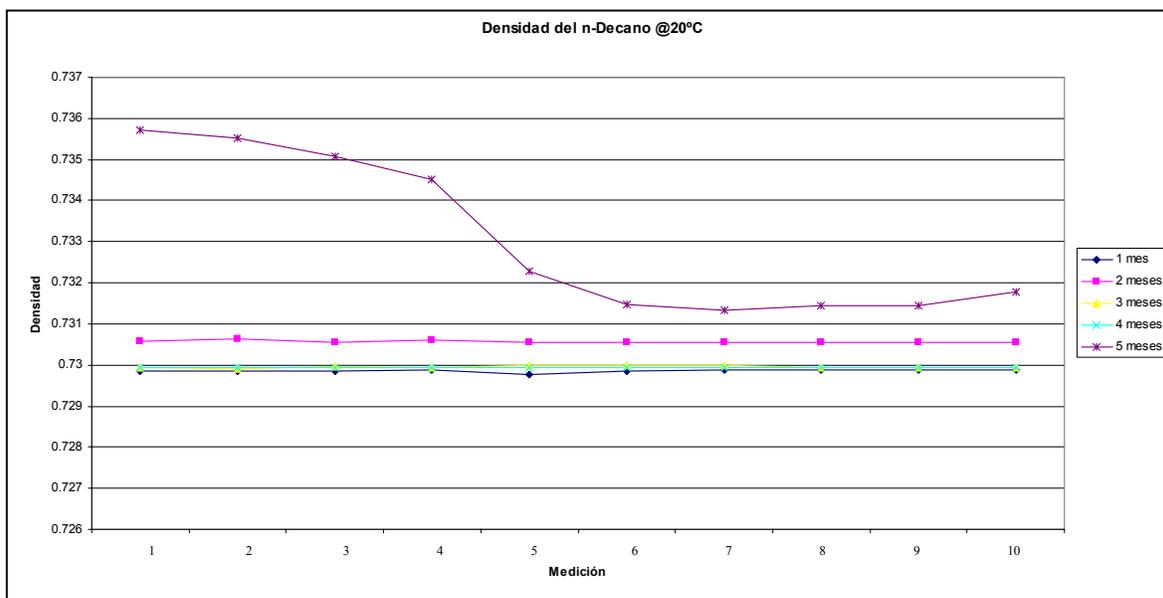


Figura 14. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Decano.



En la Figura 16 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso no se observó ningún problema.

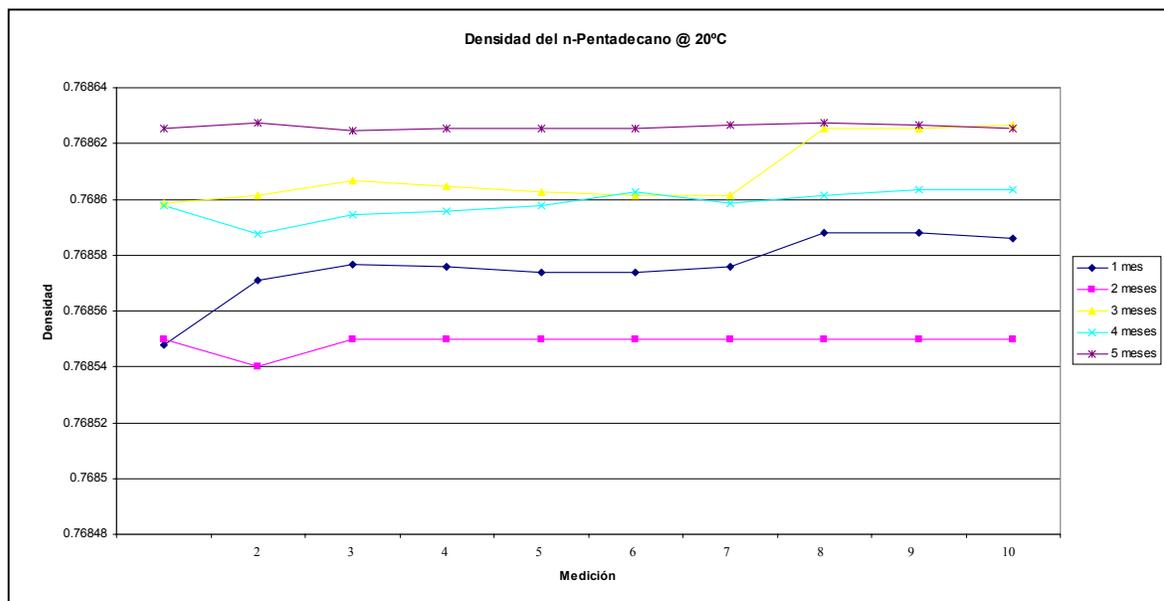


Figura 15. Comportamiento de las mediciones en densidad del n-Pentadecano.

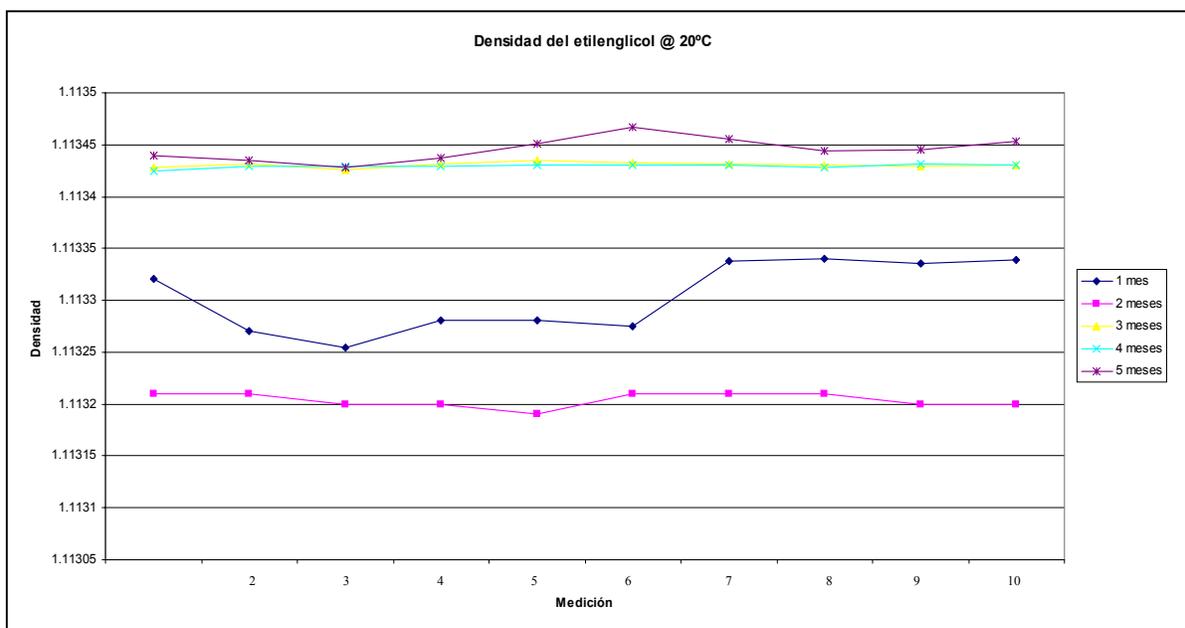


Figura 16. Comportamiento de las mediciones en densidad del Etilenglicol.



En la Figura 17 se presenta el comportamiento de las mediciones a través del tiempo, para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso no se observó ningún problema. En la Figura 18 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo esto para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso se observó una pequeña variación en el mes 1 atribuido a que fue la primer muestra que se midió y no se contaba con experiencia en el uso del densímetro.

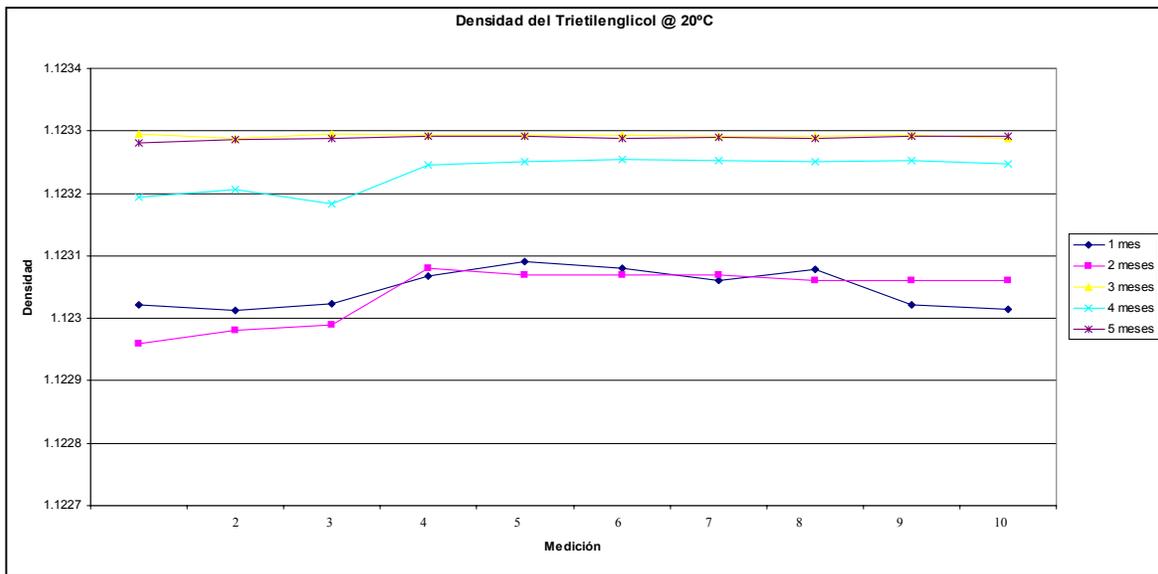


Figura 17. Comportamiento de las mediciones en densidad del Trietilenglicol

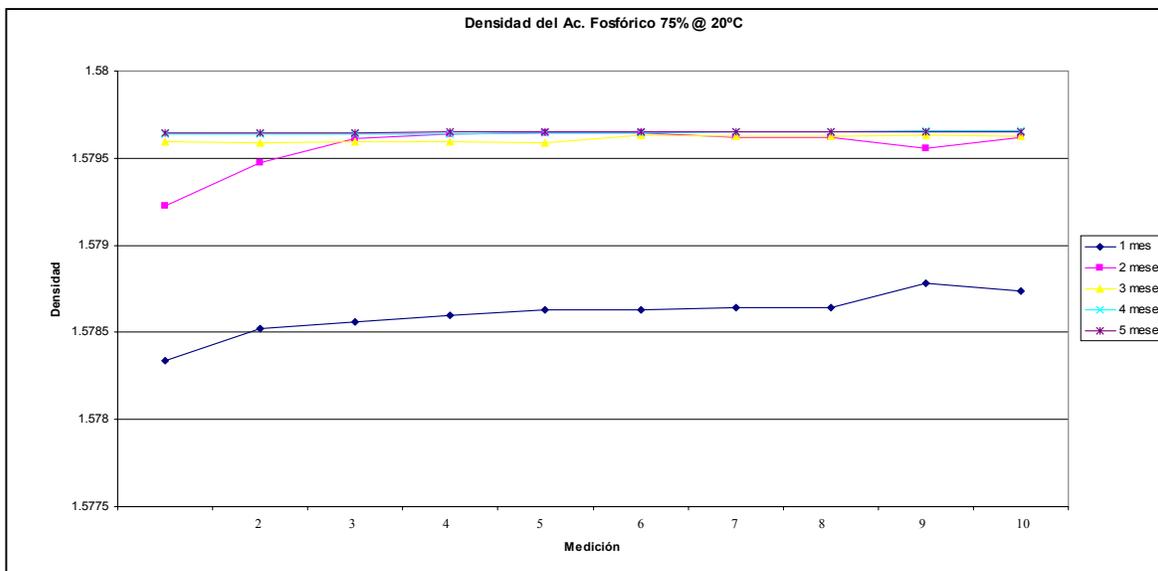


Figura 18. Comportamiento de las mediciones en densidad del Ac. Fosfórico.



En la Figura 19 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo esto para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso se observaron pequeñas variaciones en el mes 4 atribuido a posibles impurezas en la celda. En la Figura 20 se observa el comportamiento de las mediciones a través del tiempo esto para verificar el correcto funcionamiento de los densímetros o alguna posible contaminación de la muestra o del material, para este caso se observaron pequeñas variaciones en M1 y M5 atribuido a posibles impurezas en la celda.

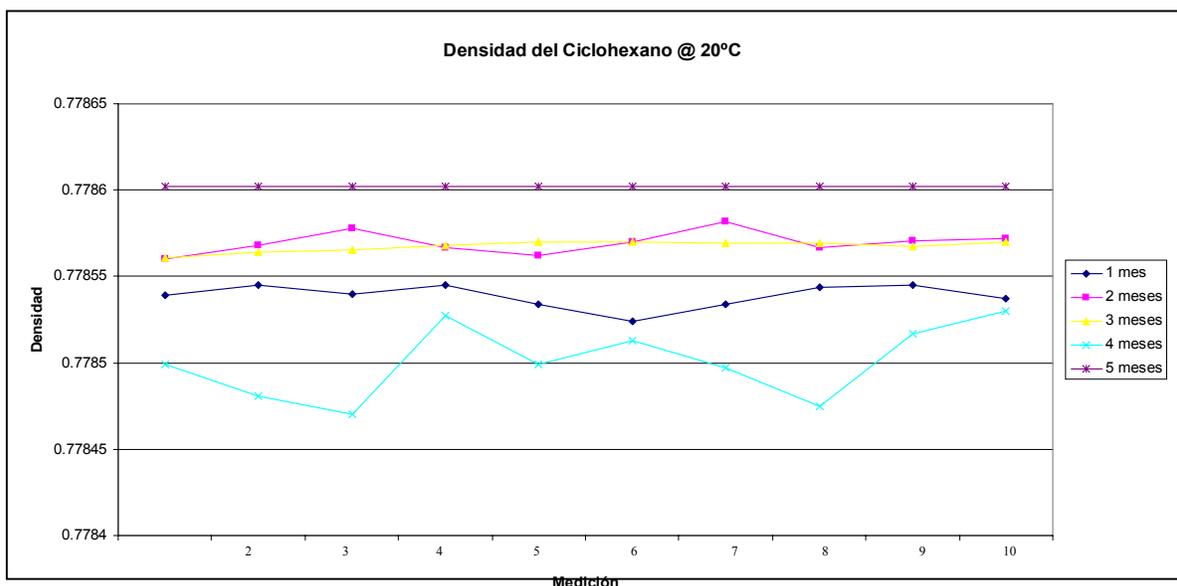


Figura 19. Comportamiento de las mediciones en densidad del Ciclohexano.

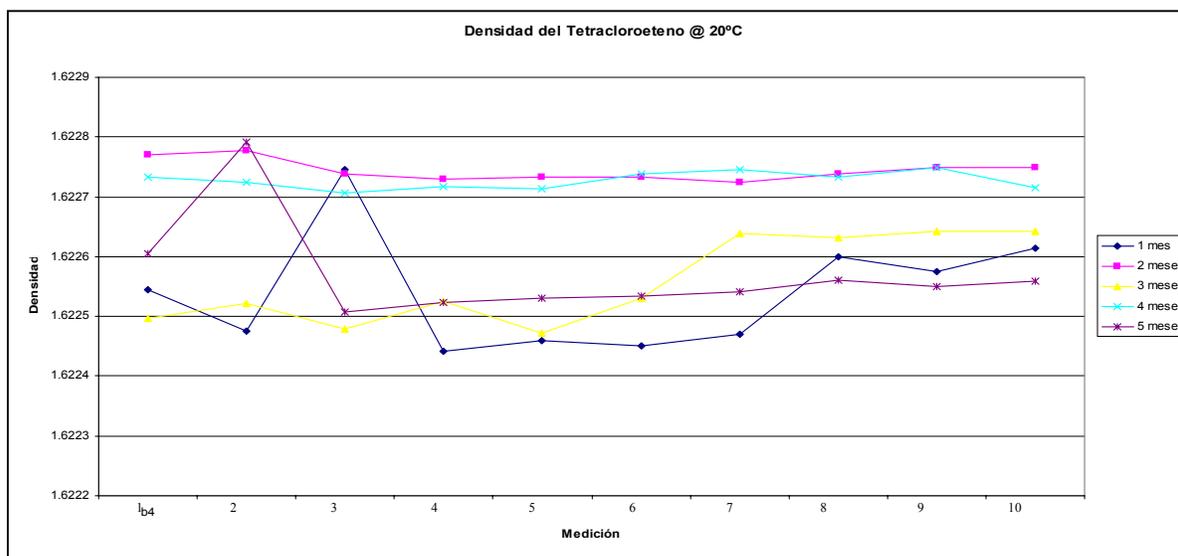


Figura 20. Comportamiento de las mediciones en densidad del Tetracloroetileno.



Los líquidos que se seleccionaron con base en los resultados de las pruebas anteriores para ser analizados en densidad en el sistema del patrón nacional de densidad son:

- N-Nonano
- Tetracloroetileno
- Pentadecano
- Etilenglicol
- Ciclohexano

## 4.2 MEDICION DE LA VISCOSIDAD

Se muestran en la figura 40 los resultados de las mediciones de viscosidad de los líquidos candidatos a MRC en tres puntos de temperatura (20, 25 y 30 °C). Además de la ecuación lineal para predecir el comportamiento de la viscosidad con respecto a la temperatura de la forma  $y=b_0+xb_1$ , en donde “y” es la viscosidad y “x” la temperatura.

Tabla 17. Valores de viscosidad de los líquidos candidatos a MRC.

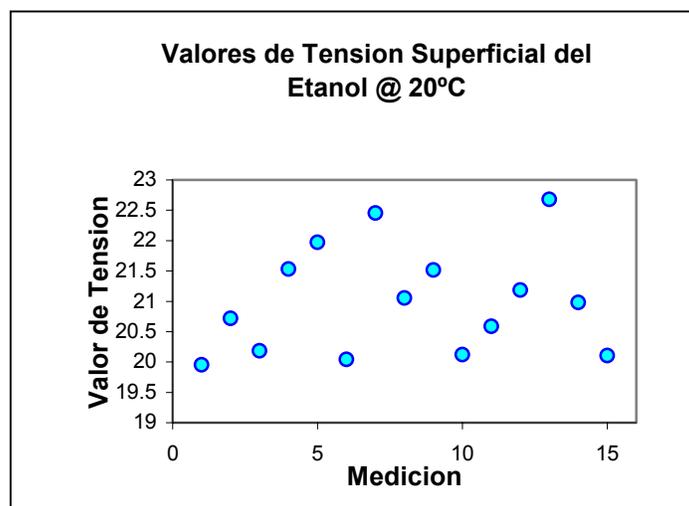
Líquido	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s) @ 20°C	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s) @ 25°C	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s) @ 30°C	Ecuación lineal
i-Octano	0,734	0,697	0,663	$y= 0,8755-X0,0071$
n-Nonano	0,991	0,932	0,877	$y= 1,2183-X0,0114$
n-Decano	1,26	1,17	1,13	$y= 1,5117-X0,013$
Pentadecano	3,69	3,31	2,98	$y= 5,1017-X0,071$
Ciclohexano	1,26	1,16	1,08	$y= 1,6167-X0,018$
Etilenglicol	18,88	15,26	12,49	$y= 31, 518-X0,639$
Trietilenglicol	42,56	32,96	26,11	$y= 75,002-X1,645$
Glicerina	1111,57	713,87	470,69	$y= 2367,6-X64,088$
Acido Fosfórico	15,02	12,61	10,73	$y= 23, 512-X0,429$
Tetracloroetileno	0,36	0,34	0,29	$y= 0,505-X0,007$

## 4.3 TENSIÓN SUPERFICIAL

Se desarrolló el procedimiento, del cual, falta reducir el valor de la incertidumbre mediante la perfección del método. Es necesario considerar un especial interés en las variables que aportan mayor incertidumbre, las cuales fueron evaluadas mediante un presupuesto de incertidumbres mostrado en la Tabla 16, el cual, indica que variables son las que tienen mayor aportación al valor de incertidumbre final [17]. Estas variables son la repetibilidad del procedimiento y las lecturas de la balanza.



A continuación se muestra una gráfica con los resultados de las mediciones realizadas para el Etanol a 20 °C, acompañada con el promedio de los valores de las mediciones y la incertidumbre correspondiente, así como los grados efectivos de libertad. Se eligió etanol para probar el método, ya que es el líquido del que se contaba con referencias en su valor de tensión superficial, dichas referencias proporcionadas por el PTB de Alemania y con un valor de 21 mN/m  $\pm$  0,34 mN/m.



$$\gamma = (21,01 \pm 0,42) \text{ mN/m } (k=2,040 \text{ y } \nu=63)$$

Figura 21. Resultados de tensión superficial del Etanol.

En el presupuesto de incertidumbres mostrado en la Tabla 18, se observan las variables que influyen en el método y las cuales realizan su contribución individual a la incertidumbre final, así como se pueden calcular los grados efectivos de libertad, para con ellos, determinar el factor de cobertura (nivel de confianza).

Tabla 18. Presupuesto de incertidumbres.

Magnitud de entrada Xi Fuente de Incertidumbre	Valor Estimado Xi	Incertidumbre Original		G.L.	Coficiente de sensibilidad	Contribución	Varianza
Indicación I <sub>1</sub>	3,57	6,29E-04	g	5	257,70	1,62E-01	2,63E-02
Indicación I <sub>2</sub>	3,97	7,60E-04	g	5	257,70	1,96E-01	3,84E-02
Masa (espiga)	5,36	1,05E-04	g	100	- 515,45	-5,39E-02	2,91E-03
Volumen (espiga)	4,12	4,00E-04	Cm <sup>3</sup>	100	257,51	1,03E-01	1,06E-02
Densidad del aire	9,6E-04	5,50E-07	g/cm <sup>3</sup>	125	8,14E+02	4,48E-04	2,01E-07
Densidad del líquido	0,79	3,35E-05	g/cm <sup>3</sup>	50	1,06E+03	3,55E-02	1,26E-03
Densidad del patrón	7,87	6,08E-08	g/cm <sup>3</sup>	100	3,01E-02	1,83E-09	3,34E-18
Reproducibilidad	-----	3,13E-01	mN/m	150	1,00E+00	3,13E-01	9,80E-02
<b>Grados efectivos de libertad</b>				<b>63,2</b>		<b>Inc.</b>	<b>0,42</b>
<b>Tensión Superficial</b>	<b>21,01</b>	<b>0,42</b>	<b>mN/m</b>				



Con la correlación Macleod-Sudgen (ecuación 14) se obtuvieron los siguientes datos, los cuales fueron usados en el cálculo de la tensión superficial:

Tabla 19. Resultados de la tensión superficial de los líquidos mediante correlación. Datos a 20°C.

Líquido	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión Superficial(mN/m) Correlación	Tensión Superficial(mN/m) (Tablas)	Incertidumbre k=2 (mN/m )
i-Octano	0,69286286	20,54441803	21,62	2,486 x 10 <sup>-4</sup>
n-nonano	0,71813129	22,97196335	24,72	1,791 x 10 <sup>-4</sup>
n-Decano	0,73008109	23,92057738	23,83	2,760 x 10 <sup>-3</sup>
Pentadecano	0,76855476	27,16770473	27,00	4,462 x 10 <sup>-5</sup>
Ciclohexano	0,77855857	24,29800991	24,95	2,486 x 10 <sup>-4</sup>
Etilenglicol	1,11333362	53,81861056		7,822 x 10 <sup>-5</sup>
Trietilenglicol	1,12312655	47,48559957	47,7	1,519 x 10 <sup>-4</sup>
Glicerina	1,26075122	69,61687402	59,4	2,486 x 10 <sup>-4</sup>
Acido Fosfórico	1,57926075	52,46437651		3,886 x 10 <sup>-4</sup>
Tetracloroetileno	1,62264196	29,80806122	32,00	3,931 x 10 <sup>-4</sup>
Etanol	0,789802	21,29362498	20-24	5,567 x 10 <sup>-4</sup>

Una forma de verificar la autenticidad de los resultados de la correlación, es comparando el valor obtenido del etanol contra el obtenido con el método y con otros valores de tablas, los cuales se muestran en las tablas 18 y 19.

#### 4.4 SISTEMA NACIONAL DE DENSIDAD

En el sistema del patrón nacional de densidad se realizaron al menos seis ciclos en donde cada ciclo consta de seis series (seis mediciones). Para este sistema no se midieron todos los líquidos que se utilizaron en el proyecto, sino, solamente los que cumplieron con los requisitos para ser medidos en este sistema a partir de las pruebas de estabilidad, homogeneidad, los costos, la volatilidad, y que no reaccionara con el patrón de referencia. Los resultados de las mediciones son presentados en la siguiente Tabla, en donde se observa el valor final de la densidad con su valor de incertidumbre.

Tabla 20. Resultados de las mediciones en el patrón nacional de densidad de los líquidos seleccionados a 20°C.

Líquido	Valor en densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Incertidumbre (g/cm <sup>3</sup> )
n-Nonano	0,715996	1,0 e-06
n-Pentadecano	0,768576	2,0 e-06
Etilenglicol	1,113373	1,0 e-06
Ciclohexano	0,778531	2,0 e-06
Tetracloroetileno	1,621448	1,0 e-06



En la Figura 22 se presenta el comportamiento de las mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Nonano. En la Figura 23 se presenta el comportamiento de las mediciones en el patrón nacional de densidad del Etilenglicol. En la Figura 24 se presenta el comportamiento de las mediciones en el patrón nacional de densidad del Tetracloroetileno.

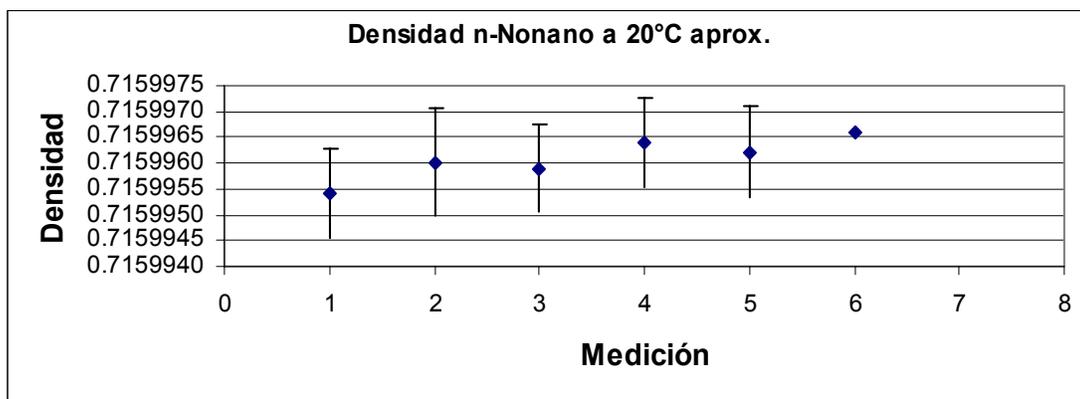


Figura 22. Mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Nonano.

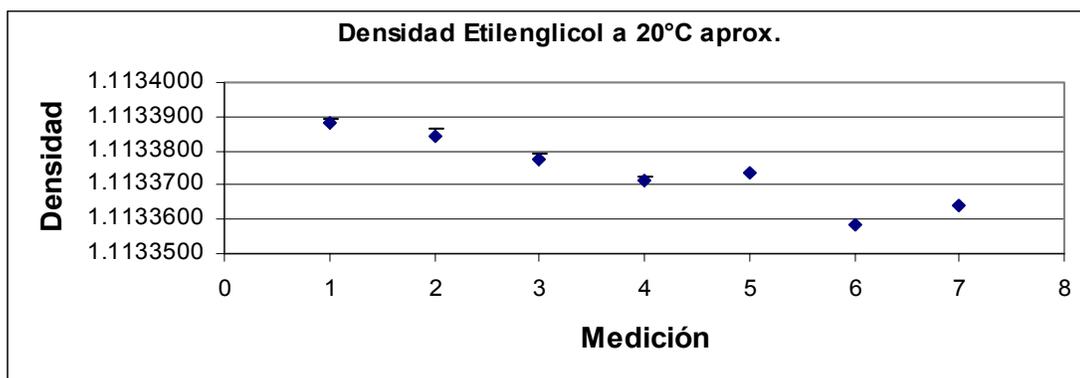


Figura 23. Mediciones en el patrón nacional de densidad del Etilenglicol.

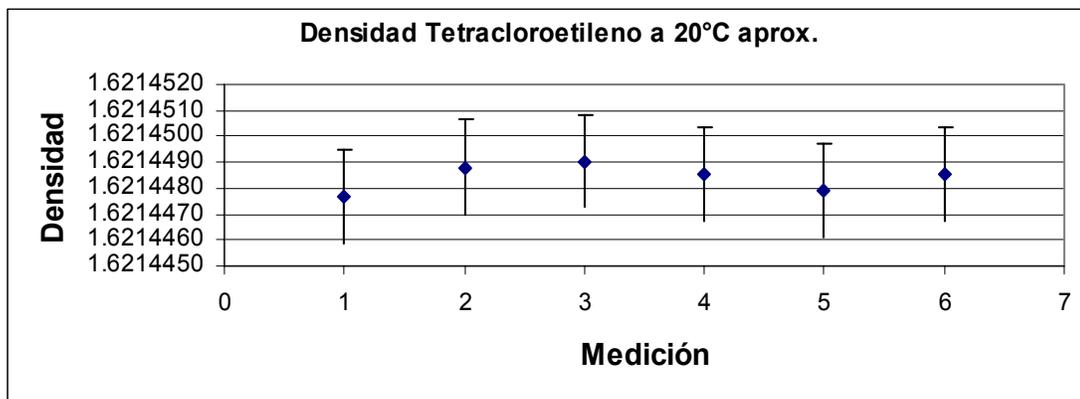


Figura 24. Mediciones en el patrón nacional de densidad del Tetracloroetileno.



En la Figura 25 se presenta el comportamiento de las mediciones en el patrón nacional de densidad del Ciclohexano. En la Figura 26 se presenta el comportamiento de las mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Pentadecano.

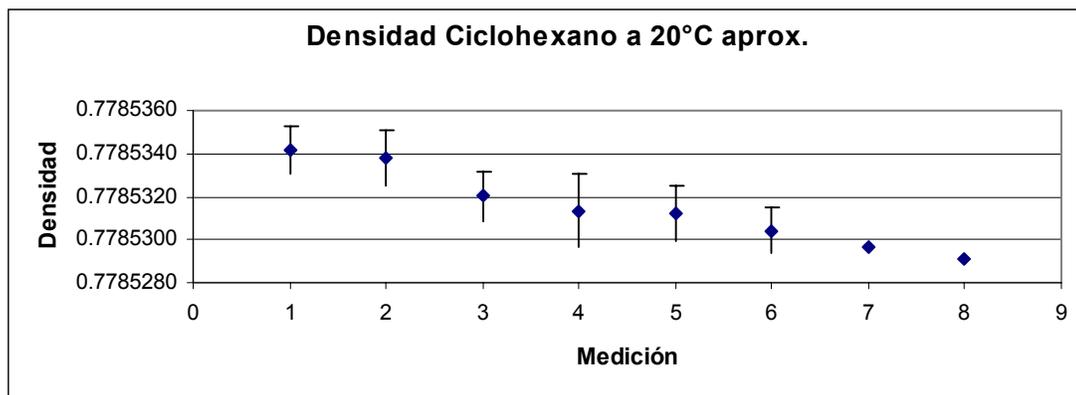


Figura 25. Mediciones en el patrón nacional de densidad.

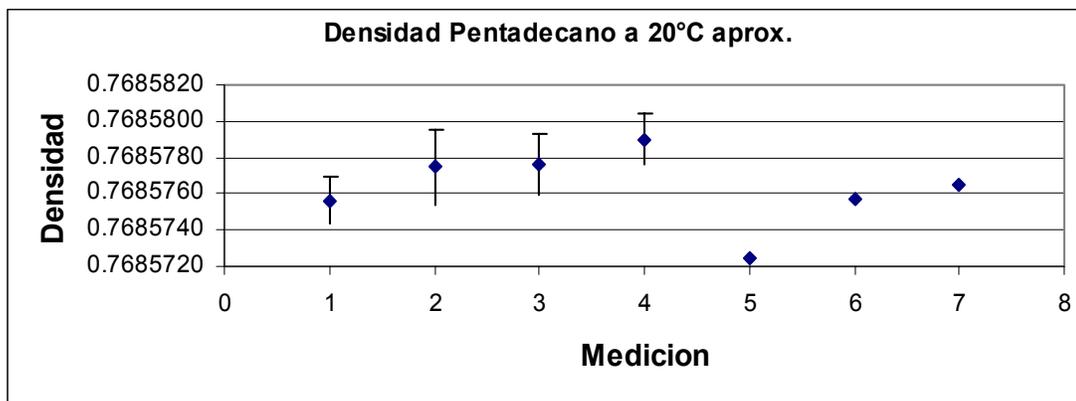


Figura 26. Mediciones en el patrón nacional de densidad del n-Pentadecano.

En el sistema del patrón nacional de densidad se evaluaron 5 líquidos, ya que al analizar las propiedades, no se podía medir algunos líquidos por lo siguiente:

- Ac Fosfórico: Reaccionaba con los instrumentos del sistema de pesada hidrostática.
- i-Octano: Valor en densidad cercano al n-Nonano pero mayor incertidumbre y más costoso.
- N-Decano: Costoso para evaluarse en el sistema por la cantidad necesaria y estabilidad no muy confiable.
- Trietilenglicol: Valor en densidad cercano al Etilenglicol, pero más costoso.



Los líquidos restantes fueron calibrados en el sistema del patrón nacional de densidad y ya fueron envasados en contenedores para su disposición y futura venta obteniendo un valor en densidad trazable al patrón nacional de densidad con incertidumbres de  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>.

#### **4.5 SISTEMA DE CALIDAD**

El sistema de calidad desarrollado en este trabajo consta de siete carpetas, las cuales han sido divididas de acuerdo a su contenido y con base en la norma mexicana NMX-CH-164-IMNC-2006 específicamente pero con aportaciones también de otras normas y guías como la ISO Guide 35. El contenido de las carpetas se describe a continuación, y cabe destacar que la elaboración de las carpetas fue realizada exclusivamente para el proyecto, por lo que en su mayoría el contenido es original, adaptándolo en un formato acorde a la división:

- Carpeta I           Generales

**730-AC-F004 -1.1-01** Lista de documentos del Sistema de Calidad para Materiales de Referencia.

**730-AC-F004 -1.1-02** Política de Calidad

**730-AC-F004 -1.1-03** Términos y definiciones

**730-AC-F004 -1.1-04** Descripción del sistema de calidad

**730-AC-F004 -1.1-05** Responsabilidades y capacitación del personal.

**730-AC-F004 -1.1-06** Tabla de líquidos disponibles con nomenclatura

- Carpeta II           Documentación de sistemas de medición

##### **SECCIÓN II.1**

**730-AC-F004 -2.1-01** Sistema de medición

**730-AC-F004 -2.1-02** Trazabilidad

**730-AC-F004 -2.1-03** Programa de monitoreo para estabilidad

**730-AC-F004 -2.1-04** Cartas de control

**730-AC-F004 -2.1-05** Certificados de calibración del equipo

**730-AC-F004 -2.1-05** Informes de calibración de líquidos.

**730-AC-F004 -2.1-06** Hojas de seguridad de los líquidos.

**730-AC-F004 -2.1-07** Instrumentos o equipo fuera de control permanente

##### **SECCIÓN II.2**

**730-AC-F004 -2.2-01** Lista de programas desarrollados en laboratorio con su validación

- Carpeta III        Procedimientos

##### **SECCIÓN III.1**

**730-AC-P.193** Manejo, almacenamiento y transporte de los líquidos.

**730-AC-P.163** Calibración de la densidad de líquidos utilizando un densímetro de frecuencia.



**730-AC-P.114** Calibración de la densidad de líquidos utilizando un patrón sólido de densidad.

**730-AC-P.194** Asignación de los valores de las propiedades y sus incertidumbres

**730-AC-P.195** Pruebas estadísticas para estabilidad y homogeneidad.

**730-AC-P.196** Post-producción

**730-AC-P.197** Elaboración de certificados y Etiquetas

#### **Validación de Métodos**

**730-AC-P.184V**

- Carpeta IV Normas aplicables

**730-AC-F004-4-01** NMX-CH-160-INMC-2006 – Términos y definiciones usadas con respecto a los materiales de referencia.

**730-AC-F004-4-02** NMX-CH-161-INMC-2006 - Contenido de los certificados de los materiales de referencia.

**730-AC-F004 -4-03** NMX-CH-162-INMC-2006 - Calibración del análisis químico y uso de los materiales de referencia certificados.

**730-AC-F004 -4-04** NMX-CH-163-INMC-2006 – Usos de los certificados de los materiales de referencia.

**730-AC-F004 -4-05** NMX-CH-164-INMC-2006 – Requerimientos Generales para la capacitación de los productores de materiales de referencia.

**730-AC-F004 -4-06** ISO Guide 35: 2006 – Reference Materials- General and statistical principles for certification..

**730-AC-F004 -4-07** Categorisation of reference materials- Guidance on, and keywords used for RM categorization.

**730-AC-F004 -4-08** NMX-EC-17025-IMNC-2006 "Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración"

- Carpeta V Servicios

**730-AC-F004 –5-01** Control estadístico y resultados de mediciones

**730-AC-P.199** Plan de calidad de Servicios

- Carpeta VI Quejas y No Conformidades. Acciones Preventivas y Acciones Correctivas

SECCIÓN VI.1 Quejas y trabajo no conforme

SECCIÓN VI.2 Registros de acciones correctivas

SECCIÓN VI.3 Registros de acciones preventivas

SECCIÓN VI.4 Bitácora del laboratorio



- 
- Carpeta VII Auditorias Internas y Revisiones por la Dirección.

SECCIÓN VII.1 Resultados de auditorias

SECCIÓN VII.2 Revisiones

Cabe hacer mención que anteriormente no se contaba con algún sistema de calidad parecido, ni lo hay en otras divisiones del CENAM, por lo que es el primero en su género. Con dicho sistema de calidad, se podrá desarrollar nuevos materiales de referencia en densidad cada vez que se requiera un nuevo valor, y dicho sistema de calidad puede adaptarse a otras magnitudes tales como viscosidad, espectrofotometría, entre otras.



---

## V. CONCLUSIONES

Se caracterizaron 10 líquidos, de los cuales, 7 están disponibles como MRC, cubriendo una escala en densidad desde  $0,7 \text{ g/cm}^3$  a  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , con las siguientes características:

- i. Estabilidad de 5 meses;
- ii. Homogéneos;
- iii. Certificados con valor en densidad;
- iv. Valor de viscosidad
- v. Valor de tensión superficial.

Se desarrolló un procedimiento para la medición de la tensión superficial.

Se generó un procedimiento basado en normas mexicanas para la selección y caracterización en densidad, de líquidos para ser usados como MRC en densidad, dicho procedimiento consta de siete carpetas, siendo este el primero a nivel nacional.

Se desarrolló un programa para la evaluación de la estabilidad y la homogeneidad de los líquidos en Visual Basic-Excel, el cual se encuentra en el sistema de calidad.



## VI. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ian M , Peter J , Terry J, Barry N, Edwin R. 2005 .“Redefinition of the kilogram, ampere, Kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1”. Institute of Physics Publishing.
- [2] F. Pezet, J. Mendoza: Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología. (Traducción), 2000. Publicación Técnica CENAM, CNM-MMM-PT-001.
- [3] “The International System of Units (SI)”, 2006. Bureau International des Poids et Mesures, 8th edition.
- [4] International vocabulary of basic and general terms in metrology. 1993. BIPM, IEC, ISO, IUPAC, IUPAP, IOML.
- [5] <http://www.cenam.mx> Consultada en Internet el 30 de octubre de 2006.
- [6] <http://www.density.co.uk/certref.html> Consultada en Internet el 19 de enero de 2007.
- [7] <http://www.paragon-sci.com/htm/p-denstds.htm> Consultada en Internet el 19 de enero de 2007.
- [8] <http://www.nist.gov> Consultada en Internet el 19 de enero de 2007.
- [9] NMX-CH-160-IMNC-2006 – Materiales de referencia -Términos y definiciones usados con respecto a los materiales de referencia.
- [10] NMX-CH-161-IMNC-2006 - Contenido de los certificados de los materiales de referencia.
- [11] NMX-CH-162-IMNC-2006 - Calibración del análisis químico y uso de los materiales de referencia certificados.
- [12] NMX-CH-163-IMNC-2006 – Usos de los certificados de los materiales de referencia.
- [13] NMX-CH-164-IMNC-2006 – Requerimientos Generales para la capacitación de los productores de materiales de referencia.
- [14] ISO Guide 35: 2006 – Certificación de los materiales de referencia – Principios generales y estadísticos para la certificación.
- [15] Categorisation of reference Materials- Guidance on and keywords used for RM categorization. ISO-REMCO. 2006
- [16] Use of the ISO Guide 34 within the scope of the CIPM MRA, 2006.
- [17] Getman F. Hutton, Outlines of theoretical chemistry, ed Jhon & Sons, 146-149.
- [18] N.R.Pallas, 1983. Surface and Interfacial Tension, Colloids & Surfaces, Vol 6, 221-227.
- [19] Becerra S. Luis O., Pezet S. Felix, 2002. Determinación de la densidad en sólidos y Líquidos, Centro Nacional de Metrología, Publicación Técnica CNM-MMM-PT-002, 120.
- [20] Horst Bettin, Frank Spieweck, Hans Toth, 1993 “Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe eines Glasstngels”, PTB-Mitteilungen 103, 2/93, 147-148.



- 
- [21] Y J. Lee, K H Chang, J C Chon, C Y Oh , 2004. Automatic alignment method for Calibration of hydrometers, Institute of Physics Publishing 102.
- [22] NMX-EC-17025-IMNC-2000 – Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [23] NMX-Z-055-IMNC-1996 – Metrología- vocabulario de términos fundamentales y generales.
- [24] R. Fennell. 1994. “History of IUPAC 1919–1987”, Blackwell, Oxford.
- [25] D. Ambrose, D. R Stull. 1979. “A Review of the IUPAC Commission on Physicochemical Measurements and Standards 1921–1979”, unpublished.
- [26] L. A. K. Staveley (Ed). 1971 .“The Characterization of Chemical Purity Organic Compounds”, Butterworths, Oxford.
- [27] “Physicochemical Measurements: Catalogue of Reference Materials from National Laboratories” Pure Applied Chemistry. 29, 572 (1972).
- [28] “Physicochemical Measurements: Catalogue of Reference Materials from National Laboratories” (Revised 1976). Pure Applied Chemistry. 48, 503 (1976).
- [29] K. N. Marsh. 1987 . “Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties,” Blackwell, Oxford.
- [30] G. Girard. 1987 . “Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties” K. N. Marsh (Ed.), Ch. 2, Blackwell, Oxford.
- [31] Measurement and Testing: Reference procedures and reference Materials as Key elements.
- [32] Guidelines for the requirements for the competence of reference Materials producers. 2006 . “The selection and use of reference materials”, ILAC Eurachem.
- [33] Feasibility Studies on Certified Reference Materials, ILAC, 2006.
- [34] Reid C. R., et al “Gas and liquids properties”, 4a ed, McGraw Hill, 1987, pg 632.
- [35] 730-AC-P.163 Calibración de la densidad de líquidos utilizando un densímetro de frecuencia. División de masa y densidad CENAM, 2004.
- [36] D Green, R Perry, “Manual del Ingeniero Químico”, McGraw Hill, 2001.
- [37] Guide for the uncertainty Measurements, CIPM, 2005



---

## ANEXO A

### Definiciones

➤ Material de referencia (MR)

Sustancia de la cual una o más de los valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien establecidas para ser utilizada para la calibración de un equipo, la asignación de un método de medición, o la asignación de valores a los líquidos. [4]

➤ Material de referencia certificado (MRC)

Material de referencia acompañado de un certificado, del cual una o más de sus propiedades han sido certificadas por un procedimiento el cual establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de sus propiedades y para los cuales cada valor certificado es acompañado por una incertidumbre a un determinado nivel de confianza. [4]

➤ Patrón

Medida materializada, instrumento de medida, material de referencia o sistema de medida destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores de una magnitud para que sirvan de referencia.

➤ Patrón primario

Patrón que es designado o ampliamente reconocido como poseedor de las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor se acepta sin referirse a otros patrones de la misma magnitud.

➤ Patrón secundario

Patrón cuyo valor se establece por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

➤ Incertidumbre

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

➤ Incertidumbre expandida

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando con un factor de cobertura  $k$ , el cual generalmente debe expresarse en 95%.

➤ Reproducibilidad

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición.

➤ Trazabilidad

La vinculación del valor de un patrón o de un resultado de medición, a los patrones nacionales e internacionales por medio de comparaciones en las cuales se asocian las incertidumbres.



## ANEXO B

Se presenta el pseudo código del programa para análisis de estabilidad y homogeneidad en lenguaje Visual Basic.

```
Private Sub Inicio_Click()  
Dim Respuesta As Integer  
If IsEmpty(ActiveSheet.Range("B4")) Then  
    MsgBox ("No se selecciono ningún líquido")  
    MsgBox ("Selecciona un líquido y vuelve a pulsar iniciar")  
    GoTo fin  
Else  
    If IsEmpty(ActiveSheet.Range("B5")) Then  
        MsgBox ("No se selecciono ningún Densímetro")  
        MsgBox ("Selecciona un densímetro y vuelve a pulsar iniciar")  
        GoTo fin  
    Else  
        If IsEmpty(ActiveSheet.Range("B6")) Then  
            MsgBox ("No se selecciono Temperatura")  
            MsgBox ("Selecciona la temperatura y vuelve a pulsar iniciar")  
            GoTo fin  
        End If  
    End If  
End If  
Call Datos  
Respuesta = MsgBox("Los datos estan correctos?", vbYesNo + vbQuestion,  
"Pregunta")  
If Respuesta = vbYes Then  
    Call DatosSal  
Else  
    Call Entrada_Datos  
End If  
Call Borrar  
MsgBox ("Recuerda guardar los cambios")  
fin:  
End Sub  
Private Sub CommandButton3_Click()  
Call PDIM1  
Call Promgral  
End Sub  
Private Sub CommandButton4_Click()  
Call PDIM2  
Call Promgral  
End Sub  
Private Sub CommandButton5_Click()  
Call PDIM3  
Call Promgral  
End Sub  
Private Sub CommandButton6_Click()  
Call PDIM4  
Call Promgral  
End Sub  
Private Sub CommandButton7_Click()  
Call PDIM5
```



```
Call Promgral
End Sub
Private Sub CommandButton8_Click()
Call Homogeneidad
End Sub
Private Sub CommandButton9_Click()
Call Estabilidad
End Sub
Sub Datos()
Dim fecha As Date, Presion As Long, Humedad As Double
Dim AguaAn1 As Double, AguaAn2 As Double, celda1 As Integer, limpi As
Integer
aga:
celda1 = InputBox("Que medicion es (1,2,3,4 o 5)", "# Medicion")
ActiveSheet.Range("A11").Value = celda1
fecha = CDate(InputBox("Introduce la fecha(dd-mm-aaaa)", "Fecha"))
Presion = Val(InputBox("Introduce la presion inicial", "Presion(Pa)"))
Humedad = Val(InputBox("Introduce la Humedad Relativa inicial",
"Humedad(%)"))
Cont:
AguaAn1 = Val(InputBox("1er lectura de Agua Antes de la prueba", "Lectura
Agua 1"))
AguaAn2 = Val(InputBox("2a lectura de Agua Antes de la prueba", "Lectura
Agua 2"))
Select Case celda1
Case "1"
Call MedAct1
ActiveSheet.Range("B8").Value = fecha
ActiveSheet.Range("M1").Value = fecha
ActiveSheet.Range("E5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("N1").Value = Presion
ActiveSheet.Range("E6").Value = Humedad
ActiveSheet.Range("Q1").Value = Humedad
Case "2"
Call MedAct2
ActiveSheet.Range("B8").Value = fecha
ActiveSheet.Range("M2").Value = fecha
ActiveSheet.Range("E5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("N2").Value = Presion
ActiveSheet.Range("E6").Value = Humedad
ActiveSheet.Range("Q2").Value = Humedad
Case "3"
Call MedAct3
ActiveSheet.Range("B8").Value = fecha
ActiveSheet.Range("M3").Value = fecha
ActiveSheet.Range("E5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("N3").Value = Presion
ActiveSheet.Range("E6").Value = Humedad
ActiveSheet.Range("Q3").Value = Humedad
Case "4"
Call MedAct4
ActiveSheet.Range("B8").Value = fecha
ActiveSheet.Range("M4").Value = fecha
```



```
ActiveSheet.Range("E5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("N4").Value = Presion
ActiveSheet.Range("E6").Value = Humedad
ActiveSheet.Range("Q4").Value = Humedad
Case "5"
Call MedAct5
ActiveSheet.Range("B8").Value = fecha
ActiveSheet.Range("M5").Value = fecha
ActiveSheet.Range("E5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("N5").Value = Presion
ActiveSheet.Range("E6").Value = Humedad
ActiveSheet.Range("Q5").Value = Humedad
Case Else
    MsgBox prompt:="Vuelve a introducir el numero de medición",
    Title:="Error"
    GoTo aga
End Select
ActiveSheet.Range("G6").Value = AguaAn1
ActiveSheet.Range("G7").Value = AguaAn2
Range("G8").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(R[-2]C:R[-1]C)/SQRT(2) "
    If ActiveSheet.Range("G8").Value < 0.00001 Then
        ActiveSheet.Range("G9").Font.Color = RGB(0, 255, 0)
        ActiveSheet.Range("G9").Value = "Comenzar"
        MsgBox prompt:="Se puede comenzar la prueba", Title:="Aceptada"
    Else
        ActiveSheet.Range("G9").Font.Color = RGB(255, 0, 0)
        ActiveSheet.Range("G9").Value = "Limpiar"
luego:
    MsgBox ("Hay impurezas limpiar la celda")
    limpi = MsgBox("Se realizo limpieza de la celda", vbYesNo,
"Continuar?")
        If limpi = vbYes Then
            GoTo Cont
        Else
            MsgBox ("Luego??")
            GoTo luego
        End If
    End If
Call Entrada_Datos
Call densímetro
End Sub
Sub DatosSal()
Dim Presion2 As Long, Humedad2 As Double, celda1 As Integer
Dim Aguades1 As Double, Aguades2 As Double, limpia As Integer
Presion2 = Val(InputBox("Introduce la presion final", "Presion(Pa)"))
Humedad2 = Val(InputBox("Introduce la Humedad Relativa final",
"Humedad(%)"))
Conti:
Aguades1 = Val(InputBox("1er lectura de Agua Despues/prueba", "Lectura Agua
1"))
Aguades2 = Val(InputBox("2a lectura de Agua Despues/prueba", "Lectura Agua
2"))
```



```
celda1 = ActiveSheet.Range("A11").Value
Select Case celda1
Case "1"
ActiveSheet.Range("F5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("O1").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("F6").Value = Humedad2
ActiveSheet.Range("R1").Value = Humedad2
Case "2"
ActiveSheet.Range("F5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("O2").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("F6").Value = Humedad2
ActiveSheet.Range("R2").Value = Humedad2
Case "3"
ActiveSheet.Range("F5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("O3").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("F6").Value = Humedad2
ActiveSheet.Range("R3").Value = Humedad2
Case "4"
ActiveSheet.Range("F5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("O4").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("F6").Value = Humedad2
ActiveSheet.Range("R4").Value = Humedad2
Case "5"
ActiveSheet.Range("F5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("O5").Value = Presion2
ActiveSheet.Range("F6").Value = Humedad2
ActiveSheet.Range("R5").Value = Humedad2
End Select
ActiveSheet.Range("H6").Value = Aguades1
ActiveSheet.Range("H7").Value = Aguades2
Range("H8").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(R[-2]C:R[-1]C)/SQRT(2)"
    If ActiveSheet.Range("H8").Value < 0.00001 Then
        ActiveSheet.Range("H9").Font.Color = RGB(0, 200, 0)
        ActiveSheet.Range("H9").Value = "Aceptada"
        MsgBox prompt:="La prueba es aceptada", Title:="Aceptada"
    Else
        ActiveSheet.Range("H9").Font.Color = RGB(255, 0, 0)
        ActiveSheet.Range("H9").Value = "Checar"
luegy:
    MsgBox ("Hay impurezas limpiar la celda")
    limpia = MsgBox("Se realizo limpieza de la celda", vbYesNo,
"Continuar?")
        If limpia = vbYes Then
            GoTo Conti
        Else
            MsgBox ("Luego??")
            GoTo luego
        End If
    End If
End Sub
Sub Entrada_Datos()
```



```
Dim Fila As Integer, i As Integer, celda1 As Integer, dato As Double, Resp  
As Integer  
celda1 = ActiveSheet.Range("A11").Value  
otra:  
Select Case celda1  
  Case "1"  
    For i = 1 To 10  
      Fila = i + 12  
      dato = Val(InputBox("Introduce la Lectura " & i, "Lecturas"))  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8) = dato  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8).Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 11).Value = dato  
    Next i  
  Case "2"  
    For i = 1 To 10  
      Fila = i + 12  
      dato = Val(InputBox("Introduce la Lectura " & i, "Lecturas"))  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8) = dato  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8).Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 13).Value = dato  
    Next i  
  Case "3"  
    For i = 1 To 10  
      Fila = i + 12  
      dato = Val(InputBox("Introduce la Lectura " & i, "Lecturas"))  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8) = dato  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8).Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 15).Value = dato  
    Next i  
  Case "4"  
    For i = 1 To 10  
      Fila = i + 12  
      dato = Val(InputBox("Introduce la Lectura " & i, "Lecturas"))  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8) = dato  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8).Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 17).Value = dato  
    Next i  
  Case "5"  
    For i = 1 To 10  
      Fila = i + 12  
      dato = Val(InputBox("Introduce la Lectura " & i, "Lecturas"))  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8) = dato  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 8).Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
      ActiveSheet.Cells(Fila, 19).Value = dato  
    Next i  
End Select  
Resp = MsgBox("Los datos estan correctos?", vbYesNo, "Pregunta")  
If Resp = vbNo Then  
  GoTo otra  
Else  
  GoTo sal  
End If  
sal:
```



```
End Sub
Sub densimetro()
If ActiveSheet.Range("B5") = "DSA5000" Then
Call CorrDSA5000
Else
If ActiveSheet.Range("B5") = "DMA5000" Then
Call CorrDMA5000
Else
If ActiveSheet.Range("B5") = "DMA58" Then
Call CorrDMA58
End If
End If
End If
End Sub
Sub copdatM1()
Worksheets("Historia").Select
ActiveSheet.Range("B1").Value = "=Mediciones!B4"
ActiveSheet.Range("B6").Value = "=Mediciones!P1"
ActiveSheet.Range("B7").Value = "=Mediciones!S1"
ActiveSheet.Range("B9").Value = "=Mediciones!M1"
ActiveSheet.Range("G3").Value = "=AVERAGE(B3:F3)"
ActiveSheet.Range("G4").Value = "=AVERAGE(B4:F4)"
ActiveSheet.Range("G5").Value = "=AVERAGE(B5:F5)"
ActiveSheet.Range("G6").Value = "=AVERAGE(B6:F6)"
ActiveSheet.Range("G7").Value = "=AVERAGE(B7:F7)"
ActiveSheet.Range("I8").Value = "=SUM(B8:F8)"
Worksheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub copdatM2()
Worksheets("Historia").Select
ActiveSheet.Range("C6").Value = "=Mediciones!P2"
ActiveSheet.Range("C7").Value = "=Mediciones!S2"
ActiveSheet.Range("C9").Value = "=Mediciones!M2"
Worksheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub copdatM3()
Worksheets("Historia").Select
ActiveSheet.Range("D6").Value = "=Mediciones!P3"
ActiveSheet.Range("D7").Value = "=Mediciones!S3"
ActiveSheet.Range("D9").Value = "=Mediciones!M3"
Worksheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub copdatM4()
Worksheets("Historia").Select
ActiveSheet.Range("E6").Value = "=Mediciones!P4"
ActiveSheet.Range("E7").Value = "=Mediciones!S4"
ActiveSheet.Range("E9").Value = "=Mediciones!M4"
Worksheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub copdatM5()
Worksheets("Historia").Select
ActiveSheet.Range("F6").Value = "=Mediciones!P5"
ActiveSheet.Range("F7").Value = "=Mediciones!S5"
```



```
ActiveSheet.Range("F9").Value = "=Mediciones!M5"  
ActiveSheet.Range("H3").Value = "=STDEV(B3:F3) "  
ActiveSheet.Range("H4").Value = "=STDEV(B4:F4) "  
ActiveSheet.Range("H5").Value = "=STDEV(B5:F5) "  
Worksheets("Mediciones").Select  
End Sub  
Sub CalcIncAgAnt()  
    CalcIncAgAnt Macro  
    Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
    Range("G8").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(R[-2]C:R[-1]C)/SQRT(2) "  
    If ActiveSheet.Range("G8").Value < 0.00001 Then  
        ActiveSheet.Range("G9").Font.Color = RGB(0, 255, 0)  
        ActiveSheet.Range("G9").Value = "Comenzar"  
        MsgBox prompt:="Se puede comenzar la prueba", Title:="Aceptada"  
    Else  
        ActiveSheet.Range("G9").Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
        ActiveSheet.Range("G9").Value = "Limpiar"  
        Rechazo = MsgBox("Checar limpieza de la celda", vbOKOnly,  
"Rechazada")  
    End If  
End Sub  
Sub CalcIncAgdes()  
    CalcIncAgAnt Macro  
    Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
    Range("H8").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(R[-2]C:R[-1]C)/SQRT(2) "  
    If ActiveSheet.Range("H8").Value < 0.00001 Then  
        ActiveSheet.Range("H9").Font.Color = RGB(0, 200, 0)  
        ActiveSheet.Range("H9").Value = "Aceptada"  
        MsgBox prompt:="La prueba es aceptada", Title:="Aceptada"  
    Else  
        ActiveSheet.Range("H9").Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
        ActiveSheet.Range("H9").Value = "Checar"  
        MsgBox prompt:="Checar datos", Title:="Rechazada"  
    End If  
End Sub  
Sub PDIM1()  
    PDMI2 Macro  
    Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
    Range("B24").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(R[-11]C:R[-2]C) "  
    Range("B25").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(R[-12]C:R[-3]C) "  
    Range("B26").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(R[-13]C:R[-4]C) "  
    Range("B27").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-2]C/SQRT(10)  
End Sub  
Sub PDIM2()  
    PDIM1 Macro  
    ' Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
    Range("C24").Select
```



```
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE (R[-11]C:R[-2]C) "  
Range("C25").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV (R[-12]C:R[-3]C) "  
Range("C26").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM (R[-13]C:R[-4]C) "  
Range("C27").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-2]C/SQRT (10) "  
End Sub  
Sub PDIM3 ()  
' PDIM1 Macro  
' Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
Range("D24").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE (R[-11]C:R[-2]C) "  
Range("D25").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV (R[-12]C:R[-3]C) "  
Range("D26").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM (R[-13]C:R[-4]C) "  
Range("D27").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-2]C/SQRT (10) "  
End Sub  
Sub PDIM4 ()  
' PDIM1 Macro  
' Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
Range("E24").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE (R[-11]C:R[-2]C) "  
Range("E25").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV (R[-12]C:R[-3]C) "  
Range("E26").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM (R[-13]C:R[-4]C) "  
Range("E27").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-2]C/SQRT (10) "  
End Sub  
Sub PDIM5 ()  
' PDIM1 Macro  
' Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
Range("F24").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE (R[-11]C:R[-2]C) "  
Range("F25").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV (R[-12]C:R[-3]C) "  
Range("F26").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM (R[-13]C:R[-4]C) "  
Range("F27").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-2]C/SQRT (10) "  
End Sub  
Sub Promgral ()  
' Promgral Macro  
' Macro grabada el 14/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
Range("G13").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE (RC[-5]:RC[-1]) "  
Range("G13").Select  
Selection.AutoFill Destination:=Range("G13:G22"), Type:=xlFillDefault  
Range("G13:G22").Select  
Range("G23").Select
```



```
End Sub
Sub CorrDSA5000 ()
' CorrDSA5000 Macro
' Macro grabada el 16/08/2006 por Julio Cesar Diaz
Dim celda1 As Integer, dato As Double
again:
celda1 = ActiveSheet.Range("A11").Value
Select Case celda1
  Case "1"
    Range("L13").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00009*RC[-1]-0.0001)"
    Range("L13:L22").Select
    Selection.FillDown
    ActiveSheet.Range("B13").Value = "=L13"
    Range("b13:b22").Select
    Selection.FillDown
    Call PDIM1
    Call Promgral
    Call PromHisM1
    Call Back1
    Call copdatM1
  Case "2"
    Range("N13").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00009*RC[-1]-0.0001)"
    Range("N13:N22").Select
    Selection.FillDown
    ActiveSheet.Range("C13").Value = "=N13"
    Range("C13:C22").Select
    Selection.FillDown
    Call PDIM2
    Call PromHisM2
    Call Back2
    Call copdatM2
  Case "3"
    Range("P13").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00009*RC[-1]-0.0001)"
    Range("P13:P22").Select
    Selection.FillDown
    ActiveSheet.Range("D13").Value = "=P13"
    Range("D13:D22").Select
    Selection.FillDown
    Call PDIM3
    Call PromHisM3
    Call Back3
    Call copdatM3
  Case "4"
    Range("R13").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00009*RC[-1]-0.0001)"
    Range("R13:R22").Select
    Selection.FillDown
    ActiveSheet.Range("E13").Value = "=R13"
    Range("E13:E22").Select
    Selection.FillDown
```



```
Call PDIM4
Call PromHisM4
Call Back4
Call copdatM4
Case "5"
Range("T13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00009*RC[-1]-0.0001)"
Range("T13:T22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("F13").Value = "=T13"
Range("F13:F22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM5
Call PromHisM5
Call Back5
Call copdatM5
Call Valordensidad
Call GrafAlldat
Case Else
MsgBox prompt:="Vuelve a introducir el numero de medición",
Title:="Error"
GoTo again
End Select
End Sub
Sub CorrDMA5000()
' CorrDMA5000 Macro
' Macro grabada el 16/08/2006 por Julio Cesar Diaz
Dim celda1 As Integer
again:
celda1 = ActiveSheet.Range("A11").Value
Select Case celda1
Case "1"
Range("L13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00005*RC[-1]-0.00008)"
Range("L13:L22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("B13").Value = "=K13"
Range("B13:B22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM1
Call Promgral
Call PromHisM1
Call Back1
Call copdatM1
Case "2"
Range("N13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00005*RC[-1]-0.00008)"
Range("N13:N22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("C13").Value = "=N13"
Range("C13:C22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM2
```



```
Call PromHisM2
Call Back2
Call copdatM2
Case "3"
Range("P13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00005*RC[-1]-0.00008)"
Range("P13:P22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("D13").Value = "=P13"
Range("D13:D22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM3
Call PromHisM3
Call Back3
Call copdatM3
Case "4"
Range("R13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00005*RC[-1]-0.00008)"
Range("R13:R22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("E13").Value = "=R13"
Range("E13:E22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM4
Call PromHisM4
Call Back4
Call copdatM4
Case "5"
Range("T13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-(0.00005*RC[-1]-0.00008)"
Range("T13:T22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("F13").Value = "=T13"
Range("F13:F22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM5
Call PromHisM5
Call Back5
Call copdatM5
Call Valordensidad
Call GrafAlldat
Case Else
MsgBox prompt:="Vuelve a introducir el numero de medición",
Title:="Error"
GoTo again
End Select
End Sub
Sub CorrDMA58()
'CorrDMA58 Macro
' Macro grabada el 16/08/2006 por Julio Cesar Diaz
'Dim celda1 As Integer
again:
celda1 = ActiveSheet.Range("A11").Value
```



---

Select Case celda1

Case "1"

```
Range("L13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-0"
Range("L13:L22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("B13").Value = "=L13"
Range("B13:B22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM1
Call Promgral
Call PromHisM1
Call Back1
Call copdatM1
```

Case "2"

```
Range("N13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-0"
Range("N13:N22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("C13").Value = "=N13"
Range("C13:C22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM2
Call PromHisM2
Call Back2
Call copdatM2
```

Case "3"

```
Range("P13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-0"
Range("P13:P22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("D13").Value = "=P13"
Range("D13:D22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM3
Call PromHisM3
Call Back3
Call copdatM3
```

Case "4"

```
Range("R13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-0"
Range("R13:R22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("E13").Value = "=R13"
Range("E13:E22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM4
Call PromHisM4
Call Back4
Call copdatM4
```

Case "5"

```
Range("T13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]-0"
```



```
Range("T13:T22").Select
Selection.FillDown
ActiveSheet.Range("F13").Value = "=T13"
Range("F13:F22").Select
Selection.FillDown
Call PDIM5
Call PromHisM5
Call Back5
Call copdatM5
Call Valordensidad
Call GrafAlldat
Case Else
MsgBox prompt:="Vuelve a introducir el numero de medición",
Title:="Error"
GoTo again
End Select
End Sub
Sub PromHisM1()
' PromHisM1 Macro
' Macro grabada el 21/08/2006 por Julio Cesar Diaz
' Worksheets("Historia").Activate
  ActiveSheet.Range("B3").Activate
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(Mediciones!R[10]C:R[19]C)"
  Range("B4").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(Mediciones!R[9]C:R[18]C)"
  Range("B5").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C/SQRT(10)"
  ActiveSheet.Range("B8").Value = "=Mediciones!B26"
  Worksheets("Mediciones").Activate
End Sub
Sub PromHisM2()
' PromHisM2 Macro
' Macro grabada el 21/08/2006 por Julio Cesar Diaz
' Worksheets("Historia").Activate
  ActiveSheet.Range("C3").Activate
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(Mediciones!R[10]C:R[19]C)"
  Range("C4").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(Mediciones!R[9]C:R[18]C)"
  Range("C5").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C/SQRT(10)"
  ActiveSheet.Range("C8").Value = "=Mediciones!C26"
  Worksheets("Mediciones").Activate
End Sub
Sub PromHisM3()
' PromHisM3 Macro
' Macro grabada el 21/08/2006 por Julio Cesar Diaz
' Worksheets("Historia").Activate
  ActiveSheet.Range("D3").Activate
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(Mediciones!R[10]C:R[19]C)"
  Range("D4").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(Mediciones!R[9]C:R[18]C)"
  Range("D5").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C/SQRT(10)"
```



```
ActiveSheet.Range("D8").Value = "=Mediciones!D26"  
Worksheets("Mediciones").Activate  
End Sub  
Sub PromHisM4()  
'PromHisM4 Macro  
' Macro grabada el 21/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
' Worksheets("Historia").Activate  
  ActiveSheet.Range("E3").Activate  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(Mediciones!R[10]C:R[19]C)"  
  Range("E4").Select  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(Mediciones!R[9]C:R[18]C)"  
  Range("E5").Select  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C/SQRT(10)"  
  ActiveSheet.Range("E8").Value = "=Mediciones!E26"  
  Worksheets("Mediciones").Activate  
End Sub  
Sub PromHisM5()  
' PromHisM5 Macro  
' Macro grabada el 21/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
' Worksheets("Historia").Activate  
  ActiveSheet.Range("F3").Activate  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=AVERAGE(Mediciones!R[10]C:R[19]C)"  
  Range("F4").Select  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=STDEV(Mediciones!R[9]C:R[18]C)"  
  Range("F5").Select  
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C/SQRT(10)"  
  ActiveSheet.Range("F8").Value = "=Mediciones!F26"  
  Worksheets("Mediciones").Activate  
End Sub  
Sub GrafAlldat()  
  GrafAlldat Macro  
' Macro grabada el 22/08/2006 por Julio Cesar Diaz  
' Charts.Add  
  ActiveChart.ChartType = xlLineMarkers  
  ActiveChart.SetSourceData  
Source:=Worksheets("Mediciones").Range("H13:H22"), _  
  PlotBy:=xlColumns  
  ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
  ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
  ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
  ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
  ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Mediciones!R13C2:R22C2"  
  ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Mediciones!R12C2"  
  ActiveChart.SeriesCollection(2).Values = "=Mediciones!R13C3:R22C3"  
  ActiveChart.SeriesCollection(2).Name = "=Mediciones!R12C3"  
  ActiveChart.SeriesCollection(3).Values = "=Mediciones!R13C4:R22C4"  
  ActiveChart.SeriesCollection(3).Name = "=Mediciones!R12C4"  
  ActiveChart.SeriesCollection(4).Values = "=Mediciones!R13C5:R22C5"  
  ActiveChart.SeriesCollection(4).Name = "=Mediciones!R12C5"  
  ActiveChart.SeriesCollection(5).Values = "=Mediciones!R13C6:R22C6"  
  ActiveChart.SeriesCollection(5).Name = "=Mediciones!R12C6"  
  ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues =="{ ""b4""}"  
  ActiveChart.SeriesCollection(2).XValues =="{ ""b4""}"
```



```
ActiveChart.SeriesCollection(3).XValues = "{""b4""}"
ActiveChart.SeriesCollection(4).XValues = "{""b4""}"
ActiveChart.SeriesCollection(5).XValues = "{""b4""}"
ActiveChart.Location Where:=xlLocationAsNewSheet
With ActiveChart
    .HasTitle = False
    .Axes(xlCategory, xlPrimary).HasTitle = False
    .Axes(xlValue, xlPrimary).HasTitle = True
    .Axes(xlValue, xlPrimary).AxisTitle.Characters.Text = "Densidad
@20°C"
End With
Sheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub Homogeneidad()
'Homegeneidad Macro
' Macro grabada el 31/08/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("A32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Fuente de Variacion"
Range("B32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Grados de Libertad"
Range("C32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Suma de Cuadrados"
Range("D32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Cuadrado Medio"
Range("E32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "F"
Range("A33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Entre Botellas"
Range("A34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Dentro Botellas"
Range("A35").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Total"
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeLeft).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeTop).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeBottom).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeRight).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideVertical).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideHorizontal).LineStyle = xlNone
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=5).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Negrita"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
```



```
Range("A32:E32").Select
With Selection
    .HorizontalAlignment = xlCenter
    .VerticalAlignment = xlBottom
    .WrapText = False
    .Orientation = 0
    .AddIndent = False
    .ShrinkToFit = False
    .MergeCells = False
End With
Selection.Font.ColorIndex = 9
With Selection.Interior
    .ColorIndex = 15
    .Pattern = xlSolid
End With
Range("A33:A35").Select
Selection.Font.ColorIndex = 53
With Selection.Interior
    .ColorIndex = 15
    .Pattern = xlSolid
End With
Range("A33:A35,B33:E33,B34:D34,B35:C35").Select
Range("B35").Activate
Selection.Font.ColorIndex = 5
With Selection.Interior
    .ColorIndex = 15
    .Pattern = xlSolid
End With
Range("A32:E33,A34:D34,A35:C35").Select
Range("A35").Activate
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeLeft).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeTop).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeBottom).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeRight).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideVertical).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideHorizontal).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
With Selection.Borders(xlEdgeLeft)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeTop)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeBottom)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
```



```
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeRight)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlInsideVertical)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlInsideHorizontal)
    .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
Range("B33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=9"
Range("B34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=40"
Range("B35").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=49"
Range("B33:E33,B34:D34,B35:C35").Select
Range("B35").Activate
With Selection
    .HorizontalAlignment = xlCenter
    .VerticalAlignment = xlBottom
    .WrapText = False
    .Orientation = 0
    .AddIndent = False
    .ShrinkToFit = False
    .MergeCells = False
End With
Range("C33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-3]C[3]"
Range("C34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-4]C[5]"
Range("C35").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-5]C[1]"
Range("D33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/RC[-2]"
Range("D34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/RC[-2]"
Range("E33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/R[1]C[-1]"
Range("E34").Select
Call AlinearText
Call Var
Range("F33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=IF(RC[-1]<2.12402895, ""Pasa"", ""No pasa"")"
If ActiveSheet.Range("F33").Value = "Pasa" Then
ActiveSheet.Range("F33").Font.Color = RGB(255, 0, 0)
```



```
Else
If ActiveSheet.Range("F33").Value = "No pasa" Then
ActiveSheet.Range("F33").Font.Color = RGB(0, 0, 255)
Else
End If
End If
Range("F34").Select
End Sub
Sub AlinearText()
'' AlinearText Macro
' Macro grabada el 31/08/2006 por Julio Cesar Diaz
Range("A32").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
Range("B32").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
Range("C32").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
Range("D32").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
Range("A33").Select
With Selection
```



```
.HorizontalAlignment = xlGeneral
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
Range("A34").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlGeneral
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
End Sub
Sub numed1()
ActiveSheet.Range("H11").Value = "Med. Actual M1"
Range("H11").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = True
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
End Sub
Sub Var()
'' Var Macro
' Macro grabada el 31/08/2006 por Julio Cesar Diaz
'Range("G32").Select
With Selection.Interior
.ColorIndex = 15
.Pattern = xlSolid
.PatternColorIndex = xlAutomatic
End With
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
With Selection.Borders(xlEdgeLeft)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
Selection.Borders(xlEdgeTop).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeBottom).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlEdgeRight).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideVertical).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlInsideHorizontal).LineStyle = xlNone
```



```
With Selection
    .HorizontalAlignment = xlCenter
    .VerticalAlignment = xlBottom
    .WrapText = True
    .Orientation = 0
    .AddIndent = False
    .ShrinkToFit = False
    .ReadingOrder = xlContext
    .MergeCells = False
End With
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Varianza / Botellas"
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=23).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = 9
End With
Range("G33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Desv. Est / botellas"
Range("G34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Desv. Est / repetibilidad"
Range("G33").Select
With Selection
    .HorizontalAlignment = xlGeneral
    .VerticalAlignment = xlBottom
    .WrapText = True
    .Orientation = 0
    .AddIndent = False
    .ShrinkToFit = False
    .MergeCells = False
End With
Range("G34").Select
With Selection
    .HorizontalAlignment = xlGeneral
    .VerticalAlignment = xlBottom
    .WrapText = True
    .Orientation = 0
    .AddIndent = False
    .ShrinkToFit = False
    .MergeCells = False
End With
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=20).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
```



```
.Subscript = False
.OutlineFont = False
.Shadow = False
.Underline = xlUnderlineStyleNone
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
Range("G32:H34").Select
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
With Selection.Borders(xlEdgeLeft)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeTop)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeBottom)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlEdgeRight)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlInsideVertical)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
With Selection.Borders(xlInsideHorizontal)
.LineStyle = xlContinuous
.Weight = xlThin
.ColorIndex = xlAutomatic
End With
Selection.Font.ColorIndex = 50
Selection.Font.ColorIndex = 4
Selection.Font.ColorIndex = 40
Selection.Font.ColorIndex = 35
Selection.Interior.ColorIndex = 15
Range("H32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=Abs(R[1]C[-4]-R[2]C[-4])/5"
Range("H33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SQRT(R[-1]C)"
Range("H34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SQRT(RC[-4])"
Range("H32:H34").Select
With Selection
.HorizontalAlignment = xlCenter
```



```
.VerticalAlignment = xlBottom
.WrapText = False
.Orientation = 0
.AddIndent = False
.ShrinkToFit = False
.MergeCells = False
End With
End Sub
Sub Borrar()
' Borrar Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("H13:H22").Select
  Selection.Font.ColorIndex = 2
  Range("H23").Select
  Range("B5:B8,E5:F6,G6:H9").Select
  Range("G6").Activate
  ActiveWindow.ScrollRow = 17
  ActiveWindow.ScrollRow = 1
  Selection.ClearContents
  Range("B5").Activate
End Sub
Sub MedAct1()
' MedAct1 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
'Range("B12:B22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 15
End Sub
Sub MedAct2()
  MedAct2 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("C12:C22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 15
End Sub
Sub MedAct3()
' MedAct3 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("D12:D22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 15
End Sub
Sub MedAct4()
' MedAct4 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("E12:E22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 15
End Sub
Sub MedAct5()
' MedAct5 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("F12:F22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 15
End Sub
Sub Back1()
'Back1 Macro
```



```
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("B12:B22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 2
End Sub
Sub Back5()Back5 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("F12:F22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 2
End Sub
Sub Back2()
'
' Back2 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
Range("C12:C22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 2
End Sub
Sub Back3()
' Back3 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("D12:D22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 2
End Sub
Sub Back4()
'Back4 Macro
' Macro grabada el 01/09/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("E12:E22").Select
  Selection.Interior.ColorIndex = 2
End Sub
Sub Estabilidad()
'Estabilidad Macro
' Macro grabada el 05/09/2006 por Julio Cesar Diaz
'Range("A37").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "Meses"
  Range("B37").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "PromMeds"
  Range("A38").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "1"
  Range("A39").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "2"
  Range("A40").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "3"
  Range("A41").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "4"
  Range("A42").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "5"
  Range("B38").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-14]C"
  Range("B39").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-15]C[1]"
  Range("B40").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-16]C[2]"
  Range("B41").Select
  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-17]C[3]"
```



```
Range("B42").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-18]C[4]"
Range("C37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "(Xi-Xprom)"
Range("C38").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-2]-AVERAGE(R38C1:R42C1)"
Range("C38:C42").Select
Selection.FillDown
Range("D37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "(Yi-Yprom)"
Range("D38").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-2]-AVERAGE(R38C2:R42C2)"
Range("D38:D42").Select
Selection.FillDown
Range("E37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Mult"
Range("E38").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-2]*RC[-1]"
Range("E38:E42").Select
Selection.FillDown
Range("F37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "(Xi-Xprom)^2"
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=10).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With ActiveCell.Characters(Start:=11, Length:=1).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = True
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
Range("F38").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-3]^2"
Range("F38:F42").Select
Selection.FillDown
Range("G37").Select
ActiveWindow.SmallScroll Down:=7
ActiveCell.FormulaR1C1 = "DesvestPunt"
```



```
Range("G38").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(RC[-5]-R46C1-R46C2*RC[-6])^2"
Range("G38:G42").Select
Selection.FillDown
Range("A43").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(R[-5]C:R[-1]C)"
Range("A43").Select
Selection.AutoFill Destination:=Range("A43:G43"), Type:=xlFillDefault
Range("A43:G43").Select
Range("A45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "b0"
Range("B45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "b1"
Range("C45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "s2"
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=1).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With ActiveCell.Characters(Start:=2, Length:=1).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = True
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
Range("D45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "s"
Range("E45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Stab(b1)"
Range("F45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Prueba T"
Range("A45:G45").Select
Range("A46").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-3]C[6]/3"
Range("B46").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-3]C[3]/R[-3]C[4]"
Range("C46").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-3]C[4]/3"
Range("A46").Select
```



```
ActiveCell.FormulaR1C1 =  
    "=AVERAGE (R[-8]C[1]:R[-4]C[1]) - AVERAGE (R[-8]C:R[-4]C) * RC[1]"  
Range("D46").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SQRT (RC[-1])"  
Range("E46").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/raiz"  
Range("E46").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/SQRT (R[-3]C[1])"  
Range("F46").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=IF (RC[-1]<2.92, ""Pasa"", ""No Pasa"")"  
Range("A37:G37,A45:F45").Select  
Range("A45").Activate  
With Selection.Interior  
    .ColorIndex = 37  
    .Pattern = xlSolid  
End With  
Selection.Font.ColorIndex = 46  
Range("A38:G42,A46:F46").Select  
Range("A46").Activate  
With Selection.Interior  
    .ColorIndex = 15  
    .Pattern = xlSolid  
End With  
Selection.Font.ColorIndex = 41  
Range("F49").Select  
If ActiveSheet.Range("F46").Value = "Pasa" Then  
ActiveSheet.Range("F46").Font.Color = RGB(255, 0, 0)  
Else  
If ActiveSheet.Range("F46").Value = "No pasa" Then  
ActiveSheet.Range("F46").Font.Color = RGB(0, 0, 255)  
Else  
End If  
End If  
End Sub  
Sub Valordensidad()  
'Valordensidad Macro  
' Macro grabada el 08/09/2006 por Julio Cesar Diaz  
' Worksheets("Historia").Select  
    Range("E10").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Valor de densidad del liquido"  
    Range("E11").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Incertidumbre (k=2)"  
    Range("E12").Select  
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "Incertidumbre a largo plazo"  
    Range("E10:E12").Select  
    With Selection  
        .HorizontalAlignment = xlRight  
        .VerticalAlignment = xlBottom  
        .WrapText = False  
        .Orientation = 0  
        .AddIndent = False  
        .ShrinkToFit = False  
        .MergeCells = False
```



```
End With
Range("F10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-7]C[1]"
Range("F11").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=2*SQRT(R[-6]C[1]^2+(R[-7]C[1]/SQRT(50))^2)"
Range("F12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-1]C*5"
Range("D10:F12").Select
Selection.Interior.ColorIndex = 15
Selection.Font.ColorIndex = 3
Columns("C:C").ColumnWidth = 12.71
Columns("D:D").ColumnWidth = 12.43
Columns("E:E").ColumnWidth = 11.86
Call unid
Worksheets("Mediciones").Select
End Sub
Sub unid()
' unid Macro
' Macro grabada el 08/11/2006 por Julio Cesar Diaz
' Range("G10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "g/cm3"
Range("G10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "g/cm3"
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=4).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = False
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
With ActiveCell.Characters(Start:=5, Length:=1).Font
    .Name = "Arial"
    .FontStyle = "Normal"
    .Size = 10
    .Strikethrough = False
    .Superscript = True
    .Subscript = False
    .OutlineFont = False
    .Shadow = False
    .Underline = xlUnderlineStyleNone
    .ColorIndex = xlAutomatic
End With
Selection.AutoFill Destination:=Range("G10:G12"), Type:=xlFillDefault
Range("G10:G12").Select
Range("G11").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "g/cm3"
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=4).Font
    .Name = "Arial"
```



```
.FontStyle = "Normal"  
.Size = 10  
.Strikethrough = False  
.Superscript = False  
.Subscript = False  
.OutlineFont = False  
.Shadow = False  
.Underline = xlUnderlineStyleNone  
.ColorIndex = xlAutomatic  
End With  
With ActiveCell.Characters(Start:=5, Length:=1).Font  
.Name = "Arial"  
.FontStyle = "Normal"  
.Size = 10  
.Strikethrough = False  
.Superscript = True  
.Subscript = False  
.OutlineFont = False  
.Shadow = False  
.Underline = xlUnderlineStyleNone  
.ColorIndex = xlAutomatic  
End With  
Range("G12").Select  
ActiveCell.FormulaR1C1 = "g/cm3"  
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=4).Font  
.Name = "Arial"  
.FontStyle = "Normal"  
.Size = 10  
.Strikethrough = False  
.Superscript = False  
.Subscript = False  
.OutlineFont = False  
.Shadow = False  
.Underline = xlUnderlineStyleNone  
.ColorIndex = xlAutomatic  
End With  
With ActiveCell.Characters(Start:=5, Length:=1).Font  
.Name = "Arial"  
.FontStyle = "Normal"  
.Size = 10  
.Strikethrough = False  
.Superscript = True  
.Subscript = False  
.OutlineFont = False  
.Shadow = False  
.Underline = xlUnderlineStyleNone  
.ColorIndex = xlAutomatic  
End With  
Range("G13").Select  
End Sub
```



## ANEXO C

Se presenta la hoja de seguridad del i-Octano.

### SECTION 1. CHEMICAL IDENTIFICATION

**CHEMINFO Record Number:** 116  
**CCOHS Chemical Name:** i-Octane  
**Chemical Name French:** Octane normal  
**Chemical Name Spanish:** i-Octano  
**CAS Registry Number:** 111-65-9  
**UN/NA Number(s):** 1262  
**RTECS Number(s):** RG8400000  
**EU EINECS/ELINCS Number:** 203-892-1  
**Chemical Family:** Saturated aliphatic hydrocarbon / alkane / n-alkane / octane isomer  
**Molecular Formula:** C<sub>8</sub>-H<sub>18</sub>  
**Structural Formula:** CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>

### SECTION 2. DESCRIPTION

**Appearance and Odour:**  
Colourless liquid; gasoline-like odour.  
**Odour Threshold:**  
200 ppm (100% recognition)  
**Warning Properties:**  
NOT RELIABLE - odour threshold about same magnitude as TLV  
**Uses and Occurrences:**  
Solvent; component of high-octane motor and aviation fuel; an ingredient of VM&P naphtha and other petroleum solvents; manufacture of benzene; toluene and xylene aromatics; azeotropic distillations.

### SECTION 3. HAZARDS IDENTIFICATION

#### Effects of Short-Term (Acute) Exposure

**Inhalation:**

n-Octane very readily forms high vapour concentrations. High vapour concentrations can irritate the nose and throat, and may cause headache, drowsiness, dizziness, nausea and confusion, based on animal information. Historical human information estimates that approximately 10000 ppm would cause unconsciousness and that 13500 ppm (almost the saturated vapour concentration) may be fatal.(1, unconfirmed)

**Skin Contact:**

n-Octane is a moderate to severe skin irritant, based on animal and human information. In one study, using human volunteers, application of 1.5 mL (under cover) for 1 hour on the forearm and on the thigh for 5 hours resulted in redness and inflammation. The 5-hour exposure also caused blisters.(5)

**Eye Contact:**

Contact of liquid with eyes may cause redness and pain. No human or animal information was located. Very high vapour concentrations may be irritating to the eyes.

**Ingestion:**

Ingestion of n-octane may cause nausea, vomiting, headache, and depression of the central nervous system (CNS). However, oral toxicity is relatively low unless liquid n-octane is aspirated into the lungs. Aspiration is the "breathing" of a material into the lungs when it is swallowed or vomited. Severe lung irritation (chemical pneumonitis) or lung tissue damage (pulmonary edema) or death can result.(3) Ingestion is not a typical route of occupational exposure.



---

### **Effects of Long-Term (Chronic) Exposure**

No chronic effects in humans have been reported. n-Octane has not been shown to cause the type of peripheral neuropathy associated with n-hexane.(4)

**Skin:**

Irritation and dermatitis (dry cracked skin, inflammation, reddening and swelling) can result from prolonged or repeated contact.(4)

**Carcinogenicity:**

There is no human or animal information available.

The International Agency for Research on Cancer (IARC) has not evaluated the carcinogenicity of this chemical.

The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) has not assigned a carcinogenicity designation to this chemical.

The US National Toxicology Program (NTP) has not listed this chemical in its report on carcinogens.

**Teratogenicity and Embryotoxicity:**

There is no human or animal information available.

**Reproductive Toxicity:**

There is no human or animal information available.

**Mutagenicity:**

There is no human or animal information available.

**Toxicologically Synergistic Materials:**

Information not available

**Potential for Accumulation:**

Unlikely to accumulate; readily metabolized and excreted material.



## ANEXO D

Ejemplo del certificado para los MR según el formato dado en CENAM.

### *Certificado de Material de Referencia*

<b>III. Descripción:</b>	Agua Pura									
Referencia:	CNM-IM-730-024/2005									
	Lote No.                      No. De botellas del lote                      Botella No.									
Fecha de envasado:										
Fecha de emisión de certificado:										
Cliente:										
Para su uso en:	Calibración de Densímetro									
Incertidumbre:	La incertidumbre de la medición se obtuvo multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de $k=2$ que asegura un nivel de confianza de al menos 95%. Esta estimada de acuerdo a la norma NMX-CH-140-IMNC 2002 .									
	<table border="1"><thead><tr><th>Temperatura (°C)</th><th>Densidad (g·cm<sup>-3</sup>)</th><th>Incertidumbre (g·cm<sup>-3</sup>)</th></tr></thead><tbody><tr><td>20,060</td><td>0,998 187</td><td>±0,000 010</td></tr><tr><td>15,142</td><td>0,999 076</td><td>±0,000 010</td></tr></tbody></table>	Temperatura (°C)	Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	Incertidumbre (g·cm <sup>-3</sup> )	20,060	0,998 187	±0,000 010	15,142	0,999 076	±0,000 010
Temperatura (°C)	Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	Incertidumbre (g·cm <sup>-3</sup> )								
20,060	0,998 187	±0,000 010								
15,142	0,999 076	±0,000 010								
Fecha de caducidad:	De acuerdo a las pruebas realizadas de estabilidad se recomienda se usarse antes del:									
Presentación:	Botella de 118.29 mL.									
Almacenamiento:	Mantener la botella en un lugar fresco de 15°C a 25°C Material fotosensible. (No exponer a la luz por tiempos prolongados)									
Manipulación:	-Usar guantes de látex. -No agitar.									



Valores de referencia :  
(20°C)

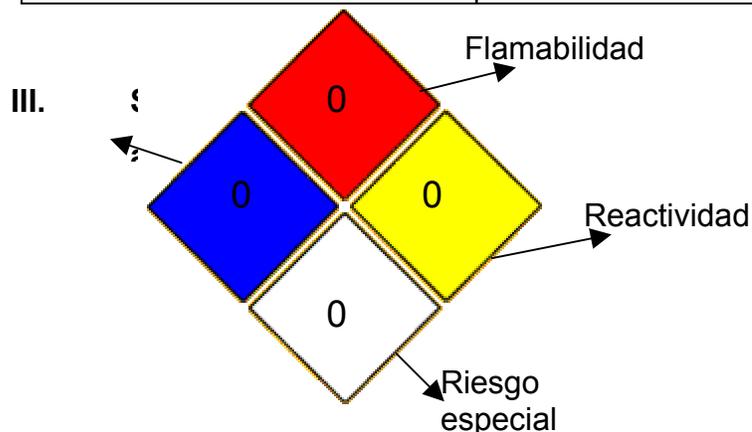
Análisis	Valor	Incertidumbre
Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0,998 187	$\pm 0,000\ 010$
Tensión Superficial ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	72,24	$\pm 0,000\ 10$

Instrucciones de uso:

Antes de usar el material de referencia para la calibración asegúrese de que la limpieza del equipo a calibrar ha sido realizada correctamente.  
Con una jeringa nueva, tomar la cantidad necesaria del líquido, y depositarla en el tubo del densímetro.  
Se recomienda purgar el tubo del densímetro con el líquido de referencia antes de realizar la calibración.  
Una vez terminada la calibración, no devolver el líquido usado al contenedor. Tirar el líquido usado de acuerdo a la NOM 052.  
No mantener el contenedor del líquido abierto a menos que se este tomando líquido para calibración.

Rotulado según NFPA:

De acuerdo a la NFPA se recomienda el siguiente rotulado para este líquido:



Recomendaciones especiales:

Dada la naturaleza del líquido, no se recomienda el contacto del líquido con:  
-Aire



*“Caracterización de líquidos para ser usados como materiales de referencia certificados en densidad”*



---

Reviso:

Aprobó:



## ANEXO E

Calculo de la tensión superficial de i-Octano (trimetilpentano) a 20°C.

Tipo de enlace	Contribución	Tipo de enlace	Contribución
C	9,0	R-[-CO-]-R'	
H	15,5	R+R' =2	51,3
CH3	55,5	R+R' =3	49,0
CH2 en -(CH2)n		R+R' =4	47,5
n<12	40,0	R+R' =5	46,3
n>12	40,3	R+R' =6	45,3
Grupos alquilo		R+R' =7	44,1
1-metiletil	133,3	-CHO	66
1-metilpropil	171,9	O	20
1-metilbutil	211,7	N	17,5
2-metilpropil	173,3	S	49,1
1-etilpropil	209,5	P	40,5
1,1-dimetiletil	170,4	F	26,1
1,1-dimetilpropil	207,5	Cl	55,2
1,2-dimetilpropil	207,9	Br	68,0
1,1,2-trimetilpropil	243,5	I	90,3
C6H5	189,6	Enlaces etílicos	
Grupos especiales		Terminal	19,1
-COO-	63,8	Posición 2,3	17,7
-COOH-	73,8	Posición 3,4	16,3
-OH	29,8	Triple enlace	40,6
-NH2	42,5	Anillos cerrados	
-O-	20,0	Tres miembros	12
-NO2	74	Cuatro miembros	6,0
-NO3(nitrato)	93	Cinco miembros	3,0
-CO(NH2)	91,7	Seis miembros	0,8

Trimetilpentano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>):

$$\text{Densidad} = 0.692862858968333 \text{ g/cm}^3$$

$$M = 114,2302 \text{ g/mol}$$

$$\rho_L = (0.692862858968333 \text{ g/cm}^3) / (114,2302 \text{ g/mol}) = 0,006065496 \text{ mol/cm}^3$$

$$\rho_v = 0$$

Para el parámetro de Parachor:

$$[P] = C_8 + H_{18} = (9) * 8 + (15,5) * 18$$

$$[P] = 351$$

Con la correlación (14):

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = [P](\rho_L - \rho_v)$$

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = [351](0,006065496)$$

$$\gamma = 20,54441803 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{Tablas}} = 21,62 \text{ mN/m}$$



*“Caracterización de líquidos para ser usados como materiales de referencia certificados en densidad”*

