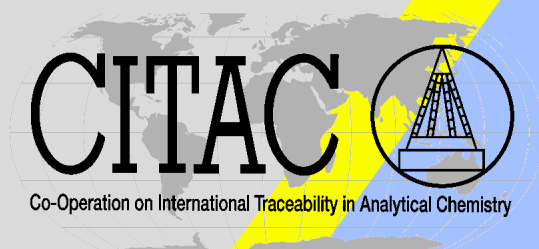


---

**Eurachem** 



**Guía CG 4 EURACHEM / CITAC**

# **Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas**

**Tercera Edición Inglesa  
Primera Edición Española**

**eurolab** España

---

QUAM:2012.P1-ES

# EURACHEM/CITAC Guide

## Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

Third Edition

### Editors

S L R Ellison (LGC, UK)  
A Williams (UK)

### Composition of the Working Group\*

#### **EURACHEM members**

A Williams <i>Chairman</i>	UK
S Ellison <i>Secretary</i>	LGC, Teddington, UK
R Bettencourt da Silva	University of Lisbon, Portugal
W Bremser	BAM, Germany
A Brzyski	Eurachem Poland
P Fodor	Corvinus University of Budapest, Hungary
R Kaarls	Netherlands Measurement Institute, The Netherlands
R Kaus	Eurachem Germany
B Magnusson	SP, Sweden
E Amico di Meane	Italy
P Robouch	IRMM, EU
M Rösslein	EMPA St. Gallen, Switzerland
A van der Veen	Netherlands Measurement Institute, The Netherlands
M Walsh	Eurachem IRE
W Wegscheider	Montanuniversitaet, Leoben, Austria
R Wood	Food Standards Agency, UK
P Yolci Omeroglu	Istanbul Technical University, Turkey

#### **CITAC Representatives**

A Squirrell	ILAC
I Kuselman	National Physical Laboratory of Israel
A Fajgelj	IAEA Vienna

#### **Eurolab Representatives**

M Golze	BAM, Germany
---------	--------------

\*Attending meetings or corresponding in the period 2009-2011

### Acknowledgements

This document has been produced primarily by a joint EURACHEM/CITAC Working Group with the composition shown (right). The editors are grateful to all these individuals and organisations and to others who have contributed comments, advice and assistance.

Production of this Guide was in part supported by the UK National Measurement System.

### CITAC Reference

This Guide constitutes CITAC Guide number 4

## INDICE

<b>PREFACIO A LA TRADUCCIÓN ESPAÑOLA</b>	<b>I</b>
<b>PREFACIO A LA TERCERA EDICIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. INCERTIDUMBRE</b>	<b>2</b>
2.1. DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE	2
2.2. FUENTES DE INCERTIDUMBRE	2
2.3. COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE	2
2.4. ERROR E INCERTIDUMBRE	3
2.5. DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE EN EL VIM 3	4
<b>3. MEDIDA ANALÍTICA E INCERTIDUMBRE</b>	<b>5</b>
3.1. VALIDACIÓN DE MÉTODOS	5
3.2. REALIZAR ESTUDIOS EXPERIMENTALES PARA EL DESEMPEÑO DE MÉTODOS	6
3.3. TRAZABILIDAD	7
<b>4. EL PROCESO DE ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA</b>	<b>8</b>
<b>5. ETAPA 1. ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO</b>	<b>10</b>
<b>6. ETAPA 2. IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE</b>	<b>12</b>
<b>7. ETAPA 3. CUANTIFICACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE</b>	<b>14</b>
7.1. INTRODUCCIÓN	14
7.2. PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE	14
7.3. RELEVANCIA DE ESTUDIOS PREVIOS	15
7.4. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE MEDIANTE CUANTIFICACIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES	15
7.5. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS COMPATIBLES	15
7.6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EMPLEANDO DATOS DE ESTUDIOS COLABORATIVOS PREVIOS SOBRE DESARROLLO DE MÉTODOS Y DE ESTUDIOS DE VALIDACIÓN	15
7.7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE USANDO DESARROLLOS INTERNOS Y ESTUDIOS DE VALIDACIÓN	17
7.8. USO DE DATOS PROCEDENTES DE EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN	19
7.9. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA MÉTODOS EMPÍRICOS	20
7.10. EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA MÉTODOS AD-HOC	20
7.11. CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES INDIVIDUALES	21
7.12. ESTIMACIÓN EXPERIMENTAL DE CONTRIBUCIONES INDIVIDUALES A LA INCERTIDUMBRE	21
7.13. ESTIMACIÓN BASADA EN OTROS RESULTADOS O DATOS	22
7.14. DESARROLLO DE MODELOS A PARTIR DE PRINCIPIOS TEÓRICOS	22
7.15. ESTIMACIÓN BASADA EN JUICIOS CRÍTICOS	23
7.16. IMPORTANCIA DEL SESGO	24
<b>8. ETAPA 4. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA</b>	<b>25</b>
8.1. INCERTIDUMBRES ESTÁNDAR	25
8.2. INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA	25
8.3. INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	27

<b>Cuantificación de la Incertidumbre</b>	<b>Índice</b>
<b>9. INFORMAR LA INCERTIDUMBRE</b>	<b>29</b>
9.1. GENERALIDADES	29
9.2. INFORMACIÓN REQUERIDA	29
9.3. INFORME DE LA INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	29
9.4. INFORME DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	29
9.5. EXPRESIÓN NUMÉRICA DE LOS RESULTADOS	30
9.6. INTERVALOS ASIMÉTRICOS	30
9.7. CUMPLIMIENTO DE LOS LÍMITES	30
<b>APÉNDICE A. EJEMPLOS</b>	<b>32</b>
INTRODUCCIÓN	32
<b>EJEMPLO A1: PREPARACIÓN DE UN PATRÓN DE CALIBRACIÓN</b>	<b>34</b>
RESUMEN	34
EJEMPLO A1: PREPARACIÓN DE UN PATRÓN DE CALIBRACIÓN. ANÁLISIS DETALLADO	36
<b>EJEMPLO A2: SOLUCIÓN NORMALIZADA DE HIDRÓXIDO DE SODIO</b>	<b>40</b>
RESUMEN	40
EJEMPLO A2: SOLUCIÓN NORMALIZADA DE HIDRÓXIDO DE SODIO. ANÁLISIS DETALLADO	42
<b>EJEMPLO A3: VALORACIÓN ÁCIDO/BASE</b>	<b>50</b>
RESUMEN	50
EJEMPLO A3: VALORACIÓN ÁCIDO/BASE. ESTUDIO DETALLADO	52
<b>EJEMPLO A4: ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE A PARTIR DE ESTUDIOS DE VALIDACIÓN IN-HOUSE. DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN PAN.</b>	<b>60</b>
RESUMEN	60
EJEMPLO A4: DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN PAN. DISCUSIÓN DETALLADA.	62
<b>EJEMPLO A5: DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE CADMIO DE ARTÍCULOS DE CERÁMICA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA</b>	<b>72</b>
RESUMEN	72
EJEMPLO A5: DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE CADMIO DE ARTÍCULOS DE CERÁMICA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. DISCUSIÓN DETALLADA.	74
<b>EJEMPLO A6: DETERMINACIÓN DE FIBRA BRUTA EN ALIMENTOS PARA ANIMALES</b>	<b>82</b>
RESUMEN	82
EJEMPLO A6: DETERMINACIÓN DE FIBRA BRUTA EN ALIMENTOS PARA ANIMALES. DISCUSIÓN DETALLADA	83
<b>EJEMPLO A7: DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE PLOMO EN AGUA UTILIZANDO DOBLE DILUCIÓN ISOTÓPICA Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE</b>	<b>90</b>
<b>APÉNDICE B. DEFINICIONES</b>	<b>98</b>
<b>APÉNDICE C. INCERTIDUMBRES EN PROCESOS ANALÍTICOS</b>	<b>102</b>
<b>APÉNDICE D. ANALIZANDO FUENTES DE INCERTIDUMBRE</b>	<b>103</b>
D.1 INTRODUCCIÓN	103
D.2 PRINCIPIOS DEL ENFOQUE	103

<b>Cuantificación de la Incertidumbre</b>	<b>Índice</b>
D.3 ANÁLISIS CAUSA-EFECTO	103
D.4 EJEMPLO	104
<b>ANEXO E. PROCEDIMIENTOS ESTADÍSTICOS ÚTILES</b>	<b>105</b>
E.1 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN	105
E.2 MÉTODO DE HOJA DE CÁLCULO PARA CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE	107
E.3 EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE UTILIZANDO LA SIMULACIÓN DE MONTE CARLO	109
E.4 INCERTIDUMBRES DE UNA CALIBRACIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS	116
E.5 DOCUMENTAR LA INCERTIDUMBRE DEPENDIENTE DEL NIVEL DE ANALITO	118
<b>APÉNDICE F. INCERTIDUMBRE DE MEDIDA EN EL LÍMITE DE DETECCIÓN/LÍMITE DE DETERMINACIÓN</b>	<b>122</b>
F.1. INTRODUCCIÓN	122
F.2. OBSERVACIONES Y ESTIMACIONES	122
F.3. RESULTADOS INTERPRETADOS Y DECLARACIONES DE CUMPLIMIENTO	123
F.4. EL USO DE ‘MENOR QUE’ O ‘MAYOR QUE’ EN LA PRESENTACIÓN DE INFORMES	123
F.5. INTERVALOS DE INCERTIDUMBRE EXPANDIDA CERCA DE CERO: ENFOQUE CLÁSICO	124
F.6. INTERVALOS DE INCERTIDUMBRE EXPANDIDA CERCA DE CERO: ENFOQUE BAYESIANO	125
<b>APÉNDICE G. FUENTES COMUNES Y VALORES DE INCERTIDUMBRE</b>	<b>127</b>
<b>APÉNDICE H. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>133</b>

## Prefacio a la Traducción Española

Para poder demostrar un nivel de fiabilidad aceptable y poder comparar medidas referidas a las mismas magnitudes, parámetros o analitos, los laboratorios deben proporcionar sus resultados acompañados de la evaluación de su incertidumbre al considerar las causas posibles y relevantes de error que puedan afectar el resultado en sí.

Existen diferentes propuestas o modelos para llevar a cabo la evaluación de la incertidumbre de las medidas. Esta guía se basa en uno de ellos, que consiste en identificar las principales fuentes de error que intervienen en los procesos de ensayo, describiendo para ello las componentes que contribuyen a la incertidumbre para, después, estimar la contribución de cada una de estas fuentes.

El número de consultas recibidas a través de la página web de EURACHEM ha llevado a la Representación Nacional de EURACHEM para España a organizar un Grupo de Trabajo encargado de la traducción de la tercera edición inglesa.

He tenido el placer de colaborar en la traducción y coordinar a las personas que desinteresadamente han participado en este Grupo de Trabajo, constituido por:

Christian Uribe / Edwin Guillén	INACAL ( <a href="http://www.inacal.gob.pe">www.inacal.gob.pe</a> )
Irache Visiers	APPLUS ( <a href="http://www.applus.com/es">www.applus.com/es</a> )
Juan Sancho	ACUSTILAB ( <a href="http://www.acustilab.es">www.acustilab.es</a> )
María Belén Martín	CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA ( <a href="http://www.cem.es">www.cem.es</a> )
Pedro Pablo Morillas	CANAL DE ISABEL II GESTIÓN ( <a href="http://www.canalgestion.es">www.canalgestion.es</a> )
Rafael Caffarena	CEIS ( <a href="http://www.ceis.es">www.ceis.es</a> )
Vicente Catalán	LABAQUA ( <a href="http://www.labaqua.com">www.labaqua.com</a> )

En la revisión completa del documento he recibido la inestimable ayuda de Christian Uribe y Edwin Guillén del Instituto Nacional de Calidad (INACAL) de Perú. Espero que esta traducción permita facilitar la difusión y acceso a esta guía.

Pedro Pablo Morillas Bravo  
Representante Nacional de EURACHEM para España

**eurolab** España

## Prefacio a la Tercera Edición

Muchas decisiones importantes están basadas en resultados de análisis químicos cuantitativos; los resultados se utilizan, por ejemplo, para estimar rendimientos, para comparar materiales respecto de sus especificaciones o límites legales, o para estimar valores monetarios. Siempre que las decisiones se basen en resultados analíticos, es importante tener alguna indicación sobre la calidad de los resultados, esto es, el grado de confianza para el propósito en cuestión. Los usuarios de los resultados del análisis químico, particularmente en aquellas áreas afectadas por el comercio internacional, están sometidos a una presión creciente para eliminar la duplicidad de los esfuerzos que habitualmente supone obtenerlos. La confianza en los datos obtenidos externamente a la organización del usuario es un prerrequisito para cumplir este objetivo. En algunos sectores de la química analítica, es ahora un requisito formal para los laboratorios (habitualmente legislativo) el introducir medidas de aseguramiento de la calidad para asegurar su capacidad y proporcionar datos de la calidad requerida. Dichas medidas incluyen: la utilización de métodos de análisis validados; el uso de procedimientos internos de control de calidad (CC); la participación en esquemas de ensayos de aptitud (EsA); la acreditación basada en la Norma ISO/IEC 17025 [H1], y el establecimiento de la trazabilidad de los resultados de las mediciones.

En química analítica, se hace un gran énfasis en la precisión de los resultados obtenidos cuando se utiliza un método determinado, más que en su trazabilidad a determinados patrones o a unidades del SI. Esto ha llevado a la utilización de "métodos oficiales" para cumplir los requisitos legislativos y del mercado. Sin embargo, dado que existen requisitos formales para establecer confianza en los resultados, es esencial que el resultado de la medición sea trazable a referencias definidas como unidades del SI o materiales de referencia, incluso cuando se utiliza un método definido experimentalmente o empírico (sec. 5.4). La Guía de Eurachem/CITAC "Trazabilidad en las Mediciones Químicas" [H.9] explica cómo se establece la trazabilidad química en caso de procedimientos definidos experimentalmente.

A consecuencia de estos requisitos, los químicos están, por su parte, sometidos cada vez a más presión para demostrar la calidad de sus resultados, y en particular para demostrar su adecuación dando una medida de la confianza que puede ser depositada en el resultado. Se espera que se incluya el grado en el que se supone que un resultado coincide con otros resultados, independientemente de los métodos analíticos utilizados. Un método útil puede ser a través de la incertidumbre de medida.

Aunque el concepto de incertidumbre de medida ha sido reconocido por los químicos durante muchos años, la publicación en 1993 de la "Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida" (GUM) [H.2] por ISO en colaboración con BIPM, IEC, IFCC, ILAC, IUPAC y OIML, estableció las reglas generales para evaluar y expresar la incertidumbre de medida a través de un amplio espectro de mediciones. Este documento EURACHEM/CITAC muestra cómo se pueden aplicar los conceptos en la Guía ISO a la medición química. Introduce primero el concepto de incertidumbre y la distinción entre incertidumbre y error. Le sigue la descripción de los pasos involucrados en la evaluación de la incertidumbre mediante procesos ilustrados con los ejemplos del Apéndice A.

La evaluación de la incertidumbre requiere de un examen detallado de todas las fuentes de incertidumbre. Sin embargo, como un estudio detallado de este tipo puede requerir un esfuerzo considerable, es esencial que el esfuerzo realizado no sea desproporcionado. En la práctica, un estudio preliminar identificará rápidamente las fuentes principales de incertidumbre y, según muestran los ejemplos, el valor obtenido para la incertidumbre combinada está casi totalmente controlado por las contribuciones mayores. Se puede hacer una buena estimación de la incertidumbre concentrando el esfuerzo en las contribuciones más grandes. Aún más, una vez evaluadas para un método dado aplicado en un laboratorio particular (por ejemplo, un procedimiento de medida particular), la estimación de la incertidumbre obtenida puede ser aplicable a resultados posteriores obtenidos por el método en el mismo laboratorio, siempre y cuando esté justificado por los datos de control pertinentes. No debería ser necesario un esfuerzo adicional a no ser que el procedimiento en sí mismo o los equipos utilizados hayan cambiado, en cuyo caso la estimación de la incertidumbre se revisaría como parte de una revalidación normal.

El desarrollo de métodos implica un proceso similar para la evaluación de la incertidumbre que surge de cada componente individual; las fuentes potenciales de incertidumbre se investigan y, siempre que sea posible, el método se ajusta para reducir la incertidumbre a un nivel aceptable. (El nivel de incertidumbre de medida aceptable se denomina "incertidumbre de medida objetivo", cuando se especifica un límite superior numérico para la incertidumbre [H.7]). El desempeño del método se cuantifica en términos de precisión y veracidad. La validación de métodos se lleva a cabo para asegurar que el desempeño obtenido durante el desarrollo del mismo se puede aplicar para un uso concreto y, si es necesario acomodar los resultados de rendimiento. En algunos casos el método está sujeto a un estudio colaborativo y se obtienen más datos sobre el desempeño. La participación en esquemas de ensayos de aptitud y las medidas de control de calidad interna sirven para comprobar que se mantiene el desempeño del método, pero también proporcionan información adicional. Todas esas actividades proporcionan información pertinente para la evaluación de la incertidumbre. Esta Guía presenta un enfoque unificado para el uso de diferentes tipos de información en la evaluación de la incertidumbre.

La primera edición de la Guía de EURACHEM para la "Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas" [H.3] se publicó en 1995 basándose en la guía de ISO. La segunda edición [H.4] se preparó en colaboración con CITAC en el año 2000 a la luz de la experiencia práctica en la estimación de incertidumbre en laboratorios químicos y la conciencia de la necesidad de introducir procedimientos formales de aseguramiento de la calidad por los laboratorios. La segunda edición enfatizó que los procedimientos introducidos por un laboratorio para estimar la incertidumbre de medida deberían integrarse con las medidas de aseguramiento de la calidad existentes, dado que estas medidas proporcionan frecuentemente gran parte de la información requerida para evaluar la incertidumbre de medida.

Esta tercera edición mantiene algunas características de la segunda edición y añade información basada en los desarrollos en la estimación de la incertidumbre desde el año 2000. El material adicional proporciona unas directrices mejoradas sobre la expresión de la incertidumbre cerca del cero, nuevas directrices en el uso del método Montecarlo para la evaluación de la incertidumbre, una guía mejorada sobre el uso de los datos de los ensayos de aptitud y una guía mejorada sobre la evaluación de la conformidad de los resultados con la incertidumbre de medida. Esta guía proporciona, por lo tanto, unos principios explícitos para el uso de los datos obtenidos de la validación, u otros, en la estimación de la incertidumbre de acuerdo con los principios expuestos en la Guía de ISO para la Expresión de la Incertidumbre de Medida [H.2]. El enfoque es también coherente con los requisitos de la Norma ISO/IEC 17025:2005 [H.1].

Esta tercera edición implementa la edición de 1995 de la Guía de ISO para la Expresión de la incertidumbre de medida tal y como se reeditó en 2008 [H.2]. La terminología seguida es la del GUM. La terminología estadística seguida es la de la norma ISO 3534 Parte 2 [H.8]. Por otro lado, se utiliza la terminología, los conceptos generales y términos asociados introducidos con posterioridad en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [H.7]. Cuando los términos del GUM y del VIM difieran significativamente, se analizará en el texto adicionalmente la terminología del VIM. En la Guía de EURACHEM "Terminología en Medidas Analíticas- Introducción al VIM 3" [H.5] se proporcionan directrices adicionales sobre los conceptos y definiciones. Finalmente, es muy común que para dar valores de fracción de masa como porcentaje se adopte un convenio para la nomenclatura; la fracción de masa citada como porcentaje se da en unidades de g/100g para los propósitos de esta Guía.

NOTA En el Apéndice A se adjuntan los ejemplos. En el Apéndice B se proporciona una lista numerada de definiciones. Cuando los términos aparezcan por primera vez, se marcarán en negrita, con una referencia al Apéndice B y entre corchetes. Las definiciones están tomadas, principalmente, del Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [H.7] y de la Norma ISO 3534-2 (Estadística -Vocabulario y Símbolos - Parte 2: Estadística Aplicada) [H.8]. El Apéndice C muestra, en términos generales, la estructura global de un análisis químico que proporciona el resultado de una medida. El Apéndice D describe el procedimiento general que se puede utilizar para identificar los componentes de la incertidumbre y planifica experimentos adicionales según se requiera; el Apéndice E describe algunas operaciones estadísticas utilizadas en la estimación de la incertidumbre en química analítica, incluyendo un método con una hoja de cálculo y una simulación del método Monte Carlo. El Apéndice F expone la medida de la incertidumbre cerca de los límites de detección. El Apéndice G enumera algunas fuentes de incertidumbre comunes y los métodos de estimación del valor de las incertidumbres. En el Apéndice H se proporciona bibliografía.



## 1. Alcance y Campo de Aplicación

**1.1.** Esta Guía proporciona indicaciones detalladas para la evaluación y expresión de la incertidumbre en análisis químicos cuantitativos, basadas en el enfoque de la Guía de ISO "Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida" [H.2]. Aplica a todos los niveles de exactitud y a todos los campos -desde ensayos de rutina a investigación básica y métodos racionales y empíricos (ver sección 5.5.). Algunas de las áreas comunes en las cuales se necesitan medidas químicas, y en las que se pueden aplicar los principios de esta Guía son:

- Control de calidad y aseguramiento de la calidad en industrias manufactureras.
- Ensayos para dar conformidad reglamentaria.
- Ensayos utilizando un método acordado.
- Calibración de patrones y equipos.
- Mediciones asociadas a la elaboración y certificación de materiales de referencia.
- Investigación y desarrollo.

**1.2.** Hay que tener en cuenta que en algunos casos se requerirán directrices adicionales. En particular, no se incluye la asignación de valor a materiales de referencia utilizando métodos consensuados (incluyendo métodos múltiples de medida), y la utilización de estimaciones de incertidumbre en declaraciones de conformidad y la expresión y utilización de incertidumbre a niveles bajos, puede requerir directrices adicionales. Las incertidumbres asociadas con operaciones de muestreo no se tratan explícitamente, dado que se tratan en detalle en la guía de EURACHEM "Incertidumbre de medida debida al muestreo: una guía de métodos y enfoques" [H.6].

**1.3.** Puesto que los laboratorios han introducido medidas de aseguramiento de la calidad en diversos sectores esta Guía de EURACHEM ilustra cómo se pueden utilizar las siguientes para la estimación de la incertidumbre de medida:

- Evaluación del efecto de las fuentes de incertidumbre identificadas en el resultado analítico para un único método implementado como un **procedimiento de medida [B.6]** definido en un el propio laboratorio.
- Información del desarrollo y validación del método.
- Resultados de procedimientos internos de control de calidad en el laboratorio.
- Resultado de estudios colaborativos utilizados para validar métodos de análisis en laboratorios competentes.
- Resultados de esquemas de ensayos de aptitud utilizados para evaluar la competencia técnica de los laboratorios.

**1.4.** Se asume que a lo largo de esta Guía, tanto si se llevan a cabo medidas o se evalúa el desempeño de un procedimiento de medida, se dispone de medidas de control y aseguramiento de la calidad eficaces que aseguren que el proceso de medida es estable y está bajo control. Dichas medidas incluyen normalmente, por ejemplo, personal apropiado y cualificado, un adecuado mantenimiento y calibración de los equipos y reactivos, la utilización apropiada de patrones, procedimientos de medida documentados y el uso de patrones de comprobación y gráficos de control. La referencia [H.10] proporciona información adicional sobre los procedimientos analíticos de aseguramiento de calidad (AC).

NOTA: Este párrafo implica que en esta guía se asume que todos los métodos analíticos se implementan a través de procedimientos documentados. Cualquier referencia general a métodos analíticos implica en consecuencia la presencia del citado procedimiento. Estrictamente, la incertidumbre de medida sólo puede ser aplicada a los resultados de dicho procedimiento y no a un **método de medida [B.7]** más general.

## 2. Incertidumbre

### 2.1. Definición de incertidumbre

**2.1.1.** La definición del término incertidumbre (de medida) utilizada en este protocolo y tomada de la actual Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida [H.2] es:

“Parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando”

NOTA 1 El parámetro puede ser, por ejemplo, una **desviación estándar [B.20]** (o un múltiplo de ésta) o la semiamplitud de un intervalo con un nivel de confianza determinado.

NOTA 2 La incertidumbre de medida comprende, en general, varios componentes. Algunos pueden ser evaluados a partir de la distribución estadística de los resultados de series de mediciones, y pueden caracterizarse por sus Desviaciones estándar experimentales. Los otros componentes, que también pueden ser caracterizados por desviaciones estándar, se evalúan asumiendo distribuciones de probabilidad, basadas en la experiencia adquirida o en otras informaciones.

NOTA 3 Se entiende que el resultado de la medición es la mejor estimación del valor del mensurando, y que todos los componentes de la incertidumbre, comprendidos los que provienen de efectos sistemáticos, tales como los componentes asociados a las correcciones y a los patrones de referencia, contribuyen a la dispersión.

Los siguientes párrafos desarrollan la definición; la definición más reciente del VIM también se trata en la sección 2.5.

**2.1.2.** En algunos casos en análisis químico, el **mensurando [B.4]** será la concentración\* del analito. Independientemente del análisis químico utilizado para medir otras cantidades, p. ej. color,

---

\*En esta guía, el término no calificado "concentración" aplica a cualquiera de las cantidades particulares como concentración *másica*, concentración *equivalente*, concentración *numérica* o concentración *en volumen* a no ser que se especifiquen las unidades (p. ej. la concentración expresada en  $\text{mg L}^{-1}$  es evidentemente una concentración másica). Adverta también que otras muchas cantidades utilizadas para expresar composición, como fracción másica, cantidad de sustancia y fracción molar, pueden estar directamente relacionadas con la concentración.

pH, *etc.*, se utilizará el término general "mensurando".

**2.1.3.** La definición de incertidumbre dada anteriormente se centra en el rango de valores que el analista cree que puede ser atribuido razonablemente al mensurando.

**2.1.4.** De forma general, la palabra *incertidumbre* está relacionada con el concepto general de *duda*. En esta guía, la palabra *incertidumbre*, sin adjetivos, se refiere tanto al parámetro asociado con la definición anterior, como al conocimiento limitado de un valor particular. La *Incertidumbre de medida* no implica duda sobre la validez de una medida; al contrario, el conocimiento de la incertidumbre implica un aumento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

### 2.2. Fuentes de incertidumbre

**2.2.1.** En la práctica, la incertidumbre de un resultado puede surgir de algunas posibles fuentes, siendo algunos ejemplos la definición incompleta del mensurando, el muestreo, efectos de matriz e interferencias, condiciones ambientales, incertidumbres de equipos másicos o volumétricos, valores de referencia, aproximaciones y asunciones incorporadas en el método de medida y procedimiento, y variaciones aleatorias (se da una descripción más completa en la sección 6.7.).

### 2.3. Componentes de la incertidumbre

**2.3.1.** Al estimar la incertidumbre global, puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla de forma separada para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de las contribuciones separadas a la incertidumbre es un componente de la incertidumbre. Cuando se expresa como desviación estándar, un componente de la incertidumbre se conoce como **incertidumbre estándar [B.10]**. Si hay una correlación entre algunos de los componentes entonces esto tiene que tenerse en cuenta mediante la determinación de la covarianza. Sin embargo, a menudo es posible evaluar el efecto combinado de diversos componentes. Esto puede reducir el esfuerzo global y, cuando los componentes cuyas contribuciones se evalúan conjuntamente están correlacionados, puede

entonces que no sea necesario considerar la correlación.

**2.3.2.** Para un resultado de medida  $y$ , la incertidumbre total, expresada como **incertidumbre estándar combinada [B.11]** y anotada como  $u_c(y)$ , es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre, sin importar cómo sea evaluada, utilizando la ley de propagación de la incertidumbre (véase la sección 8) o mediante un método alternativo (El Apéndice E describe 2 métodos numéricos útiles: la utilización de una hoja de cálculo y la simulación Monte Carlo).

**2.3.3.** Para la mayor parte de los propósitos en química analítica, se debería utilizar la incertidumbre expandida [B.12]  $U$ . La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el que se cree que está el valor del mensurando con un mayor nivel de confianza. La  $U$  se obtiene multiplicando  $u_c(y)$ , la incertidumbre estándar combinada, por un **factor de cobertura [B.13]**  $k$ . La elección del factor  $k$  se basa en el nivel de confianza que se desea. Para un nivel aproximado de confianza del 95%,  $k$  es habitualmente 2.

NOTA El factor de cobertura  $k$  debería establecerse siempre de forma que la incertidumbre estándar combinada de la cantidad medida se pueda recuperar para utilizarla en el cálculo de la incertidumbre estándar combinada del resultado de otra medición que pueda depender de esa cantidad.

## 2.4. Error e incertidumbre

**2.4.1.** Es importante distinguir entre error e incertidumbre. **Error [B.16]** se define como la diferencia entre un resultado individual y el **valor verdadero [B.2]** del mensurando. En la práctica, el error de una medida observada es la diferencia entre el valor observado y el valor de referencia. El error, como tal – ya sea teórico u observado – es un solo valor. En principio, el valor de un error conocido puede aplicarse como la corrección al resultado.

NOTA El error es un concepto idealizado y los errores no se pueden conocer exactamente.

**2.4.2.** La incertidumbre, por otra parte, toma la forma de un rango o un intervalo, y si se estima para un procedimiento y tipo de muestra definida, puede aplicarse a todas las determinaciones realizadas del mismo modo. En general, el valor de la incertidumbre no se puede utilizar para corregir un resultado de medida.

**2.4.3.** Para ilustrar aún más la diferencia, el resultado de un análisis tras la corrección puede estar por casualidad muy cerca del valor del mensurando, y por lo tanto tener un error despreciable. Sin embargo, la incertidumbre puede ser grande, simplemente porque el analista no está seguro de cuán cerca está el resultado del valor del mensurando.

**2.4.4.** La incertidumbre del resultado de una medida no debería nunca interpretarse como el error en sí mismo, ni como el error tras la corrección.

**2.4.5.** Se considera que un error tiene dos componentes, llamadas componente aleatoria y componente sistemática.

**2.4.6. Error aleatorio [B.17]** aparece de las variaciones impredecibles de las **magnitudes de influencia [B.3]**. Estos efectos aleatorios producen variaciones en observaciones repetidas del mensurando. El error aleatorio de un resultado analítico no puede ser compensado, pero puede reducirse aumentando el número de observaciones.

NOTA 1 La desviación estándar experimental de la **media aritmética [B.19]** o de la media de series de observaciones, *no* es el error aleatorio de la media, aunque así se indique en algunas publicaciones sobre incertidumbre. Es, en cambio, una medida de la incertidumbre de la media debida a algunos efectos aleatorios. El valor exacto del error aleatorio de la media que surge de estos efectos no se puede conocer.

**2.4.7. Error sistemático [B.18]** se define como la componente del error que, en el transcurso de una cantidad de análisis del mismo mensurando, permanece constante o varía de forma predecible. No depende del número de medidas realizadas y no se puede reducir al aumentar el número de análisis bajo condiciones de medida constantes.

**2.4.8.** Los errores sistemáticos constantes tales como un fallo al preparar una cantidad de blanco en un ensayo, o inexactitudes en la calibración de un instrumento multi-punto son constantes para un nivel dado del valor de medida pero pueden variar con el nivel del valor de medida.

**2.4.9.** Los efectos que cambian sistemáticamente en magnitud durante series de análisis, causadas por ejemplo, por un control inadecuado de las condiciones experimentales, dan lugar a errores sistemáticos que no son constantes.

EJEMPLOS:

1. Un incremento gradual de la temperatura de un grupo de muestras durante un análisis

químico puede dar lugar a cambios progresivos en el resultado.

2. Los sensores y sondas que manifiesten los efectos del envejecimiento durante el tiempo que dura un experimento puede también introducir errores sistemáticos no constantes.

**2.4.10.** El resultado de una medida debería corregirse para todos los efectos sistemáticos significativos reconocidos.

NOTA Los equipos de medida y los sistemas se ajustan o calibran frecuentemente utilizando patrones de medida y materiales de referencia para corregir efectos sistemáticos. Deben considerarse las incertidumbres asociadas a estos patrones y materiales, y la incertidumbre en la corrección.

**2.4.11.** Un tipo de error adicional es el error sin relación de causalidad, o equivocaciones. Los errores de este tipo invalidan la medida y surgen típicamente por errores humanos o averías de equipos. Algunos ejemplos comunes de este tipo de error son la transposición de dígitos en un número al anotarlos, una burbuja de aire en una cubeta de flujo en un espectrofotómetro, o contaminación cruzada accidental de los ítems de ensayo.

**2.4.12.** Las medidas en las que se detectan errores como estos deberían rechazarse y no se debería intentar incorporar los errores en ningún análisis estadístico. Sin embargo, errores como la trasposición de dígitos se pueden corregir (exactamente), particularmente si suceden en los primeros dígitos.

**2.4.13.** Los errores espurios no son siempre obvios y, cuando se dispone de un número suficiente de medidas replicadas, suele ser apropiado aplicar un test de aberrantes para comprobar la presencia de sospechosos en el grupo de datos. Cualquier resultado positivo en dicho test debería considerarse cuidadosamente y si es posible, volver al origen para confirmarlo. No es razonable rechazar un valor basándose únicamente en la estadística.

**2.4.14.** Las incertidumbres estimadas utilizando esta guía no están destinadas a permitir la posibilidad de errores sin relación de causalidad, o equivocaciones.

## 2.5. Definición de incertidumbre en el VIM 3

**2.5.1.** El VIM revisado [H.7] introduce la siguiente definición de incertidumbre de medida:

### incertidumbre de medida

#### incertidumbre

“parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los **valores** atribuidos a un **mensurando**, a partir de la información que se utiliza”

NOTA 1: La incertidumbre de medida incluye componentes procedentes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a valores asignados a patrones, así como la incertidumbre debida a la definición. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos estimados y en su lugar se tratan como componentes de incertidumbre.

NOTA 2: El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar, en cuyo caso se denomina incertidumbre estándar de medida (o un múltiplo de ella), o la semi-amplitud de un intervalo con una probabilidad de cobertura determinada.

NOTA 3: En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, a partir de la distribución estadística de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por Desviaciones estándar. Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por Desviaciones estándar, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

NOTA 4: En general, para una información dada, se sobrentiende que la incertidumbre de medida está asociada a un valor determinado atribuido al mensurando. Por tanto, una modificación de este valor supone una modificación de la incertidumbre asociada.

**2.5.2.** Los cambios de la definición no afectan materialmente al significado de la finalidad de la medida analítica. La Nota 1, sin embargo, añade la posibilidad de que se puedan incorporar términos adicionales en la evaluación de la incertidumbre teniendo en cuenta errores sistemáticos no corregidos. El Capítulo 7 proporciona más detalles sobre el tratamiento de incertidumbres asociadas a efectos sistemáticos.

### 3. Medida Analítica e Incertidumbre

#### 3.1. Validación de métodos

**3.1.1.** En la práctica, la adecuación al uso de los métodos analíticos aplicados a ensayos de rutina se evalúa habitualmente mediante estudios de validación de métodos [H.11]. Dichos estudios proporcionan datos sobre el desempeño global y sobre la influencia de factores individuales que pueden aplicarse a la estimación de la incertidumbre asociada a los resultados del método utilizado normalmente.

**3.1.2.** Los estudios de validación de métodos dependen de la determinación de los parámetros de desempeño global del método. Estos se obtienen durante el desarrollo del método y con estudios interlaboratorio, o siguiendo protocolos de validación internos. Las fuentes individuales de error o incertidumbre se investigan sólo cuando son significativas comparadas con las medidas de precisión globales utilizadas. Se enfatiza en primer lugar la identificación y eliminación de los efectos significativos (más que su corrección). Esto lleva a una situación en la que la mayoría de factores de influencia se han identificado, se ha comprobado su significación en comparación con la precisión global, y se ha demostrado que son despreciables. Bajo estas circunstancias, los datos disponibles para los analistas consisten fundamentalmente en cifras de desempeño, conjuntamente con evidencias de la insignificancia de la mayoría de los efectos y algunas medidas de los efectos significativos restantes.

**3.1.3.** Los estudios de validación para métodos analíticos cuantitativos determinan habitualmente algunos de los siguientes parámetros, o todos:

**Precisión.** [B.1] Las principales medidas de la precisión incluyen la desviación estándar de repetibilidad  $s_r$ , la desviación estándar de reproducibilidad  $s_R$ , (ISO 3534-1) y la precisión intermedia, en ocasiones referenciada como  $s_{zi}$ , con  $i$  indicando el número de factores variados (ISO 5725-3:1994). La repetibilidad  $s_r$  indica la variabilidad observada dentro de un laboratorio, en un corto espacio de tiempo, utilizando un único operador, equipo *etc.* Se puede estimar  $s_r$  dentro de un laboratorio o mediante un estudio interlaboratorio. La desviación estándar de reproducibilidad  $s_R$  para un método particular sólo se puede estimar directamente mediante estudio interlaboratorio; muestra la variabilidad obtenida

cuando diferentes laboratorios analizan la misma muestra. La precisión intermedia está relacionada con la variación de resultados observados cuando uno o más factores, tales como el tiempo, equipos y operador, varían dentro de un laboratorio; se obtienen valores diferentes según qué factores hayan permanecido constantes. La estimación de la precisión intermedia se determina habitualmente dentro de los laboratorios, pero también se puede determinar mediante estudios interlaboratorio. La precisión observada de un procedimiento analítico es un componente esencial de la incertidumbre global, tanto si se determina por combinación de varianzas individuales como si se determina por estudios del método completo en funcionamiento.

**Sesgo.** El sesgo de un método analítico se determina habitualmente mediante un estudio con materiales de referencia apropiados o mediante estudios de adición. La determinación del sesgo global en relación con valores de referencia apropiados es importante para establecer la **trazabilidad [B.9]** a patrones reconocidos (véase la sección 3.2). El sesgo se puede expresar como recuperación analítica (valor observado dividido entre valor esperado). Debería demostrarse que el sesgo o es despreciable o se ha corregido, pero en cualquier caso la incertidumbre asociada con la determinación del sesgo permanece como un componente esencial de la incertidumbre global.

**Linealidad.** La linealidad es una propiedad importante de los métodos que se utiliza para medir en un rango de concentraciones. Se puede determinar la linealidad de la respuesta a patrones puros y a muestras reales. En general, la linealidad no se cuantifica pero se comprueba mediante examen o utilizando pruebas de significación para ausencia de linealidad. Una ausencia de linealidad significativa se corrige habitualmente mediante el uso de funciones de calibración no lineales o se elimina al elegir un rango de trabajo más restringido. Cualquier resto de desviación de linealidad se considera suficientemente explicada mediante una estimación de la precisión global que cubra diversas concentraciones, o entre las incertidumbres asociadas a la calibración (Apéndice E.3).

Límite de detección. Durante la validación del método, el límite de detección se determina normalmente solamente para establecer el valor más bajo del rango de trabajo práctico. Aunque las incertidumbres cerca del límite de detección requieren una consideración cuidadosa y un tratamiento especial (Apéndice F), el límite de detección, como se haya determinado, no tiene un repercusión directa en la estimación de la incertidumbre.

Robustez o solidez. Algunos desarrollos de métodos o protocolos de validación requieren que la sensibilidad a determinados parámetros sea estudiada directamente. Esto se hace habitualmente mediante un 'estudio de solidez' preliminar, en el cual se observa el cambio de uno o más parámetros. Si es significativo (en comparación con precisión del estudio de solidez) se llevará a cabo un estudio más detallado para medir la dimensión del efecto, y elegir un rango de trabajo en consecuencia. Los datos del estudio de solidez proporcionan información sobre el efecto de parámetros importantes.

Selectividad. La "Selectividad" está relacionada con el grado en el que un método responde únicamente al analito requerido. Los estudios de selectividad buscan habitualmente los efectos de los interferentes más probables, usualmente mediante la adición del interferente potencial tanto al blanco como a las muestras fortificadas y observando la respuesta. Los resultados se utilizan normalmente para demostrar que los efectos en la práctica no son significativos. Sin embargo, ya que los estudios miden los cambios en las respuestas directamente, es posible utilizar los datos para estimar la incertidumbre asociada con las interferencias potenciales, a un rango de concentración de interferente dado conocido.

Nota: El término "especificidad" ha sido utilizado históricamente para el mismo concepto.

### 3.2. Realizar estudios experimentales para el desempeño de métodos

**3.2.1.** El diseño y ejecución detallados de estudios de validación y desempeño de métodos, se trata en otra parte [H.11] y no se repetirá aquí. Sin embargo, los principios fundamentales que afectan a la relevancia de un estudio aplicado a la estimación de la incertidumbre son pertinentes y se tratan a continuación.

**3.2.2.** La *representatividad* es esencial. Esto quiere decir que los estudios deberían, en la medida de lo posible, ser realizados para sondear de forma realista el número y rango de los efectos que operan durante la utilización normal del

método, así como cubrir el rango de concentración y los tipos de muestra dentro del alcance del método. Cuando por ejemplo, se varía un factor de forma representativa en el transcurso de un experimento de precisión, los efectos de este factor aparecen directamente en la varianza observada y no necesitan un estudio adicional a menos que se desee una optimización del método.

**3.2.3.** En este contexto, la *variación representativa* significa que un parámetro de influencia debe llevar una distribución de valores apropiada para la incertidumbre del parámetro en cuestión. Para parámetros continuos, esto puede ser un rango permitido o una incertidumbre establecida; para factores discontinuos como una muestra matriz, este rango corresponde a la variedad de tipos permitidos o encontrados en la utilización normal del método. La representatividad se extiende no solamente al rango de valores sino a su distribución.

**3.2.4.** Al seleccionar los factores de variación, es importante asegurarse de que se varían los mayores efectos cuando sea posible. Por ejemplo, cuando hay una variación diaria (tal vez debido a efectos de recalibración) que es sustancial comparada con la repetibilidad, dos determinaciones durante cinco días proporcionarán una estimación mejor que cinco determinaciones durante dos días. Diez determinaciones aisladas en días separados serán aún mejor, sujetas a control suficiente, aunque no proporcionará información adicional sobre la repetibilidad en un mismo día.

**3.2.5.** En general es más sencillo tratar los datos obtenidos de una selección aleatoria que de una variación sistemática. Por ejemplo, los experimentos realizados en momentos aleatorios en un periodo de tiempo suficiente incluirán habitualmente efectos representativos de la temperatura ambiente, mientras que los experimentos que se realizan sistemáticamente en intervalos de 24 horas pueden estar sujetos a sesgo debido a la variación regular de la temperatura ambiente durante el día. El anterior experimento solamente necesita evaluar la desviación estándar global; en el último, se requiere la variación sistemática de la temperatura ambiente, seguida de su ajuste para acceder a la distribución real de las temperaturas. La variación aleatoria es, de todas formas, menos eficiente. Una pequeña cantidad de estudios sistemáticos pueden establecer rápidamente la dimensión de un efecto, mientras que puede llevar al menos 30 determinaciones establecer una contribución de la incertidumbre mejor del 20% de la exactitud relativa. Siempre que sea posible, por lo tanto, es

preferible investigar sistemáticamente un pequeño número de efectos principales.

**3.2.6.** Cuando se sabe o se sospecha que los factores interactúan, es importante asegurarse de que se considera el efecto de su interacción. Esto se puede conseguir tanto asegurando la selección aleatoria a diferentes niveles de parámetros que interactúan, o mediante el diseño sistemático para obtener información tanto de la varianza como de la covarianza.

**3.2.7.** Al llevar a cabo estudios de sesgo global, es importante que los materiales de referencia y sus valores sean adecuados a los materiales que se ensayan en rutina.

**3.2.8.** Cualquier estudio llevado a cabo para investigar y ensayar la significancia de un efecto debería tener suficiente poder para detectar dichos efectos antes de que sean significativos en la práctica.

### **3.3. Trazabilidad**

**3.3.1.** Es importante ser capaces de poder confiar en la comparación de resultados de diferentes laboratorios, o del mismo laboratorio en diferentes momentos. Esto se consigue asegurando que todos los laboratorios utilizan la misma escala de medida, o los mismos 'puntos de referencia'. En algunos casos esto se logra estableciendo una cadena de calibraciones que llegan hasta los patrones primarios nacionales o internacionales, idealmente (para ser coherentes a largo plazo) a las unidades de medida del Sistema Internacional. Un ejemplo conocido es el caso de las balanzas analíticas; cada balanza se calibra utilizando masas de referencia que se comprueban (en primera instancia) contra los patrones nacionales, y así sucesivamente hasta el kilogramo referencia primario. Esta cadena ininterrumpida de comparaciones que lleva a un valor de referencia conocido, proporciona 'trazabilidad' en un punto de referencia común, asegurando que diferentes operadores están utilizando las mismas unidades de medida. En mediciones de rutina, la coherencia de los valores entre un laboratorio (o momento) y otro se ve en gran medida soportada por el establecimiento de trazabilidad en todas las medidas intermedias utilizadas para obtener o controlar un resultado de medida. La trazabilidad es por tanto un concepto importante en todos los tipos de mediciones.

**3.3.2.** La trazabilidad se define formalmente [H.7] como:

“trazabilidad metrológica

propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida”

La referencia a la incertidumbre surge porque el acuerdo entre laboratorios está limitado, en parte, por las incertidumbres en las que incurre cada laboratorio en su cadena de trazabilidad. La trazabilidad está, en consecuencia, íntimamente vinculada a la incertidumbre. La trazabilidad proporciona el medio para colocar todas las medidas relacionadas en una escala de medida coherente, mientras que la incertidumbre caracteriza la 'fortaleza' de los vínculos en la cadena y el acuerdo que se espera entre laboratorios que realizan mediciones similares.

**3.3.3.** En general, la incertidumbre de un resultado que es trazable a una referencia concreta, será la incertidumbre de esa referencia junto con la incertidumbre obtenida en la medida relativa a esa referencia.

**3.3.4.** La guía Eurachem/CITAC "Trazabilidad en Medidas Químicas" [H.9] identifica las siguientes actividades esenciales para establecer la trazabilidad:

- i) Especificar el mensurando, el alcance de las medidas y la incertidumbre requerida
- ii) Elegir un método adecuado de estimación del valor, esto es, un procedimiento de medida con cálculos asociados -una ecuación- y condiciones de medida
- iii) Demostrar, mediante la validación, que los cálculos y las condiciones de medida incluyen todas las "magnitudes de influencia" que afectan significativamente al resultado, o al valor asignado al patrón.
- iv) Identificar la importancia relativa de cada magnitud de influencia
- v) Elegir y aplicar patrones de referencia apropiados
- vi) Estimar la incertidumbre

Estas actividades se tratan en detalle en la Guía asociada [H.9] y no se incluirán aquí con más detalle. Merece la pena sin embargo, tener en cuenta que la mayor parte de estas actividades son esenciales para la estimación de la incertidumbre de medida, que también requiere un procedimiento de medida controlado y adecuadamente validado, e información sobre los patrones de calibración utilizados (incluyendo las incertidumbres asociadas).

## 4. El Proceso de Estimación de la Incertidumbre de Medida

**4.1.** La estimación de la incertidumbre es, en principio, sencilla. Los párrafos siguientes resumen las tareas que hay que realizar para obtener una estimación de la incertidumbre de medida asociada a un resultado de medida. En los capítulos siguientes se proporcionan orientaciones adicionales aplicables en diferentes circunstancias, particularmente relacionadas con la utilización de datos de estudios de validación de métodos internos y colaborativos, datos de CC, datos de ensayos interlaboratorio (EsA) y sobre el uso de los principios de propagación de incertidumbre. Los pasos que implica son:

### Paso 1. Especificar el mensurando

Escribir una declaración sobre qué es lo que se va a medir, incluyendo la relación entre el mensurando y las magnitudes de entrada (p. ej. magnitudes medidas, constantes, valores de patrones de calibración, *etc.*) de las que depende. Cuando sea posible, incluir las correcciones para los efectos sistemáticos. La información de la especificación debería darse en el procedimiento normalizado de trabajo (PNT) o mediante otra descripción del método.

### Paso 2. Identificar las fuentes de incertidumbre

Listar las posibles fuentes de incertidumbre. Esto incluirá las fuentes que contribuyen a la incertidumbre de los parámetros que se especifican en el Paso 1, pero pueden incluir otras fuentes, y se deben incluir las fuentes que surgen de las suposiciones químicas. En el Apéndice D se sugieren procedimientos para formar una lista estructurada.

### Paso 3. Cuantificar los componentes de la incertidumbre

Estimar la dimensión de los componentes de la incertidumbre asociada con cada fuente

potencial identificada de incertidumbre. A menudo es posible estimar o determinar una contribución única a la incertidumbre con varias fuentes separadas utilizando los datos de los estudios de validación, datos de CC, *etc.* La utilización de estos datos reduce considerablemente el esfuerzo requerido para evaluar la incertidumbre y puesto que se utilizan datos reales experimentales se realizan estimaciones de incertidumbre fiables. Este enfoque se describe en el Capítulo 7. Además es importante considerar si se tienen en cuenta datos para todas las fuentes de incertidumbre, y planificar experimentos y estudios adicionales cuidadosamente para asegurar que todas las fuentes de incertidumbre se consideran adecuadamente.

### Paso 4. Calcular la incertidumbre combinada

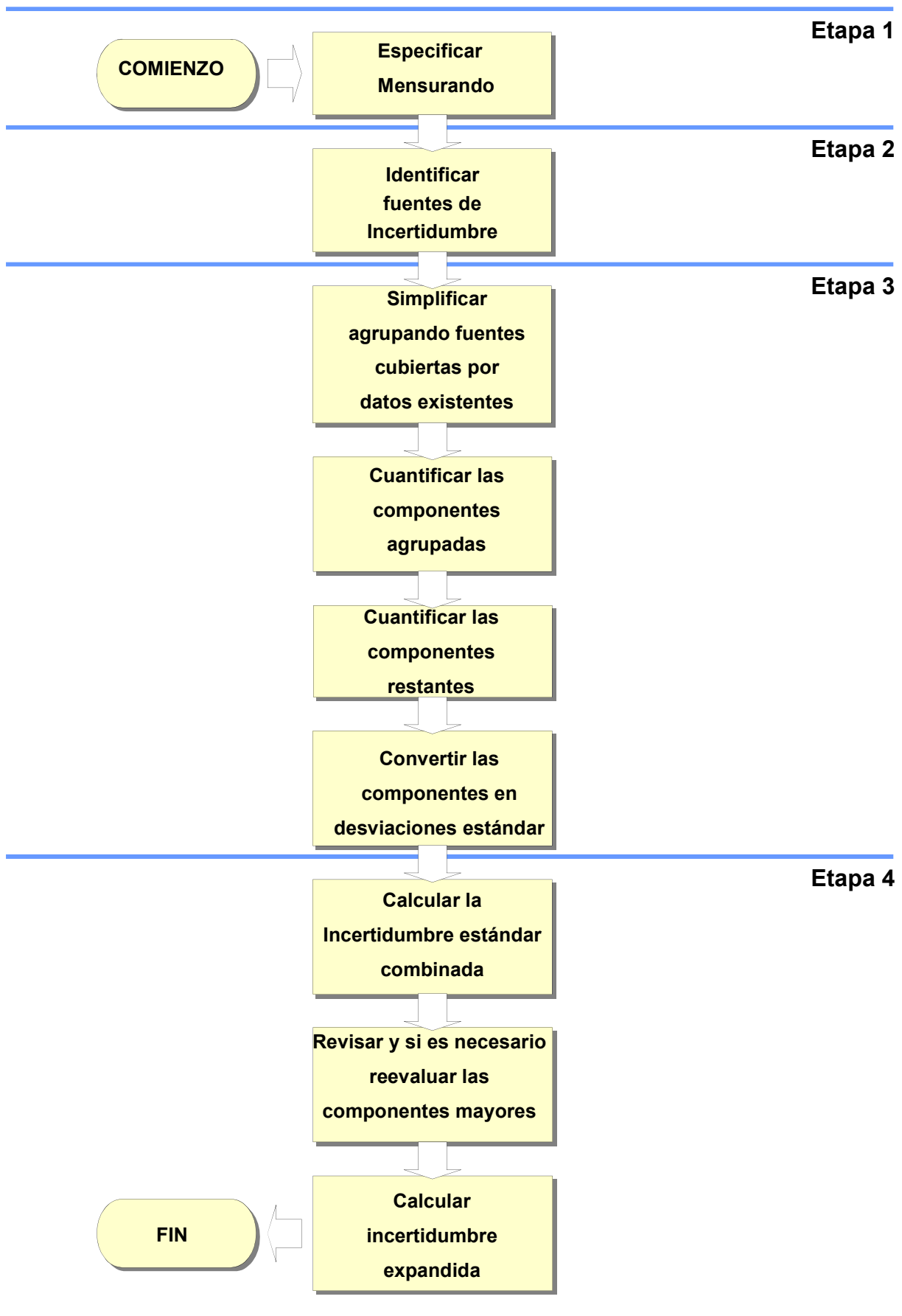
La información obtenida en el paso 3 consistirá en varias contribuciones cuantificadas a la incertidumbre global, bien asociadas con fuentes individuales o con efectos combinados de varias fuentes. Las contribuciones se expresan como desviaciones estándar, y se combinan según las reglas apropiadas para dar una incertidumbre estándar combinada. El factor de cobertura apropiado debería aplicarse para dar la incertidumbre expandida.

La Figura 1 muestra el proceso esquemáticamente.

**4.2.** Los siguientes capítulos proporcionan orientación sobre cómo se ejecutan todos los pasos que se han listado anteriormente y muestran cómo se puede simplificar el proceso dependiendo de la información disponible sobre el efecto combinado de varias fuentes.



Figura 1: Proceso de Estimación de la Incertidumbre



## 5. Etapa 1. Especificación del Mensurando

**5.1.** En el contexto de la estimación de la incertidumbre, la "especificación del mensurando" requiere una declaración clara y sin ambigüedades de lo que se va a medir, y una expresión cuantitativa que relacione el valor del mensurando con los parámetros de los que depende. Estos parámetros pueden ser otros mensurandos, magnitudes que no se miden directamente, o constantes. Toda esta información debería estar en un Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT).

**5.2.** Para la mayoría de las medidas analíticas, una buena definición del mensurando incluye una declaración de

- a) el tipo particular de magnitud que se va a medir, habitualmente la concentración o la fracción de masa de un analito.
- b) el objeto o material que se va a analizar y, si es necesario, información adicional sobre la posición en el objeto de ensayo. Por ejemplo, 'plomo en sangre de pacientes' identifica un tejido específico en un sujeto de ensayo (el paciente).
- c) la base de cálculo de la magnitud informada, cuando sea necesario. Por ejemplo, la magnitud de interés puede ser la cantidad extraída bajo unas condiciones especificadas, o una fracción másica puede informarse en base seca o después de haber eliminado algunas partes específicas del material de ensayo (como parte de comida no digerible).

NOTA 1: El término 'analito' se refiere a la especie química que se va a medir; el mensurando es habitualmente la concentración o fracción másica del analito.

NOTA 2: El término 'nivel de analito' se utiliza en este documento para referirse habitualmente al valor de magnitudes como la concentración de analito, fracción másica de analito etc. 'Nivel' se utiliza de forma similar para 'material', 'interferente' etc.

NOTA 3: El término 'mensurando' se trata en mayor detalle en la referencia [H.5]

**5.3.** Se debería aclarar cuándo el muestreo se incluye en el procedimiento o no. Por ejemplo, ¿se relaciona el mensurando solamente con el objeto de ensayo recibido en el laboratorio, o con el material a granel del cual se ha tomado la muestra? Es obvio que la incertidumbre será diferente en estos dos casos; cuando se tienen que

sacar conclusiones sobre el material a granel en sí mismo, los efectos del muestreo primario son importantes y son frecuentemente mucho mayores que la incertidumbre asociada con la medida del objeto de ensayo del laboratorio. Si el muestreo es parte del procedimiento utilizado para obtener el resultado medido, debe considerarse la estimación de incertidumbres asociadas con el muestreo. En la referencia [H.6] se trata esto en bastante detalle.

**5.4.** En las mediciones analíticas, es particularmente importante distinguir entre mediciones que pretenden producir resultados que son independientes del método empleado, y aquellas que no lo pretenden. Las últimas se conocen como métodos *empíricos* o métodos *definidos operativamente*. Los siguientes ejemplos aclaran aún más este punto.

EJEMPLOS:

1. Se espera que los métodos para la determinación de la cantidad de níquel presente en una aleación obtengan el mismo resultado, en las mismas unidades, habitualmente expresado como fracción másica o fracción molar (cantidad). En principio cualquier efecto sistemático debido al sesgo del método o a la matriz sería corregido, aunque es más habitual asegurar que cualquiera de estos efectos es pequeño. Los resultados normalmente no necesitarían indicar el método particular utilizado, excepto para información. El método no es empírico.

2. Las determinaciones de "grasa extraíble" pueden diferir sustancialmente, dependiendo de las condiciones de extracción especificadas. Puesto que la "grasa extraíble" depende por completo de la elección de las condiciones, el método usado es *empírico*. No es significativo considerar la corrección del sesgo intrínseco al método, ya que el mensurando se define mediante el método utilizado. Los resultados se informan generalmente con una referencia del método, sin corregir para el sesgo intrínseco al método. El método se considera empírico.

3. En circunstancias en las que las variaciones en el sustrato, o en la matriz, tienen efectos grandes e impredecibles, se desarrollan métodos habitualmente con el único objetivo de lograrla comparabilidad entre laboratorios que miden el mismo material. El procedimiento puede entonces adoptarse como un método normalizado local, nacional o internacional sobre el cual se toman decisiones comerciales u

otras, sin la intención de obtener una medida absoluta de la cantidad real de analito presente. Las correcciones del sesgo del método o los efectos de matriz se ignoran por convención (tanto si se han minimizado en el desarrollo del método como si no). Los resultados se informan a menudo sin corrección de matriz o sesgo del método. El método se considera empírico.

**5.5.** Es importante la distinción entre métodos empíricos y no empíricos (algunas veces llamado

*racionales*) porque afecta a la estimación de la incertidumbre. En los ejemplos 2 y 3 anteriores, debido a las convenciones empleadas, las incertidumbres asociadas a algunos efectos bastante grandes no son relevantes en su uso habitual. Se debería prestar la consideración correspondiente tanto si los resultados son dependientes del método utilizado como si no, y solamente se debería incluir en la estimación de la incertidumbre aquellos efectos relevantes para el resultado tal y como se informa.

## 6. Etapa 2. Identificación de las Fuentes de Incertidumbre

**6.1.** Se debería reunir una lista exhaustiva de fuentes de incertidumbre relevantes. En este paso, no es necesario preocuparse por la cuantificación de componentes individuales; el objetivo es ser totalmente claro sobre qué debería considerarse. En el Paso 3, se considerará la mejor forma de tratar cada fuente.

**6.2.** Al conformar la lista requerida de fuentes es conveniente a menudo empezar por la expresión básica utilizada para calcular el mensurando a partir de los valores intermedios. Todos los parámetros en esta expresión pueden tener una incertidumbre asociada a su valor y, por lo tanto, ser una fuente potencial de incertidumbre. Además puede haber otros parámetros que no aparecen explícitamente en la expresión utilizada para calcular el valor del mensurando, pero que afectan al resultado de la medida, ej. el tiempo o la temperatura de extracción. Estas son además fuentes potenciales de incertidumbre. Se deberían incluir todas estas fuentes diferentes. En el Apéndice C se proporciona información adicional (Incertidumbres en Procesos Analíticos).

**6.3.** El diagrama de causa y efecto que se describe en el Apéndice D es una forma muy práctica de listar las fuentes de incertidumbres, mostrando cómo se relacionan entre ellas e indicando su influencia sobre la incertidumbre del resultado. Esto ayuda además a evitar que se cuenten por duplicado las fuentes. Aunque la lista de fuentes de incertidumbre puede hacerse de otras formas, el diagrama de causa y efecto se utiliza en los siguientes capítulos y en todos los ejemplos del Apéndice A. En el Apéndice D se proporciona información adicional (Analizando las fuentes de incertidumbre).

**6.4.** Una vez que se ha elaborado la lista de fuentes de incertidumbre, se pueden presentar los efectos en el resultado mediante un modelo de medición formal, en el que cada efecto está asociado con un parámetro o variable en la ecuación. La ecuación forma entonces un modelo completo del proceso de medición en términos de todos los factores individuales que afectan al resultado. Esta función puede ser muy complicada y puede que no sea posible escribirla explícitamente. Cuando sea posible debería hacerse, ya que la forma de expresión determinará en general el método para combinar las contribuciones individuales de incertidumbre.

**6.5.** Adicionalmente puede resultar útil considerar el procedimiento de medida como una serie de operaciones discretas (algunas llamadas *operaciones unitarias*), cada una de las cuales puede ser evaluada por separado para obtener estimaciones de la incertidumbre asociadas con ellas. Esto es particularmente útil cuando procedimientos de medida similares comparten operaciones unitarias comunes. Las incertidumbres separadas de cada operación forman contribuciones sobre la incertidumbre global.

**6.6.** En la práctica, en química analítica es más habitual considerar incertidumbres asociadas con elementos del desempeño global del método, tales como precisión y sesgo observable medido en relación con los materiales de referencia apropiados. Estas contribuciones forman generalmente las contribuciones dominantes en la estimación de la incertidumbre, y se modelizan mejor como efectos separados sobre el resultado. Es necesario entonces evaluar otras posibles contribuciones sólo para comprobar su significación, cuantificando solamente aquellas que son significativas. En la sección 7.2.1 se proporcionan directrices adicionales que aplican particularmente al uso de datos de validación del método.

**6.7.** Estas son algunas fuentes típicas de incertidumbre

- Muestreo

Cuando el muestreo in-house o en campo forman parte del procedimiento especificado, los efectos como variaciones aleatorias entre muestras diferentes y posible sesgo propio del procedimiento de muestreo son componentes de incertidumbre que afectan al resultado final.

- Condiciones de Almacenamiento

Cuando los objetos de ensayo se almacenan durante un periodo de tiempo antes del análisis, las condiciones de almacenamiento pueden afectar a los resultados. La duración del almacenamiento debería considerarse como una fuente de incertidumbre.

- Efectos instrumentales

Los efectos instrumentales pueden incluir, por ejemplo, los límites de exactitud en la

calibración de una balanza analítica; el controlador de temperatura que mantiene una temperatura media que difiere (dentro de especificación) de su valor diana; un autoanalizador que puede estar sujeto a corrección por línea de base.

- Pureza de reactivos

La concentración de una solución volumétrica no se conoce exactamente aunque se haya ensayado el material madre, dado que permanece la incertidumbre asociada del procedimiento. Algunos tintes orgánicos, por ejemplo, no son puros 100% y puede que contengan isómeros y sales inorgánicas. La pureza de dichas sustancias se establece habitualmente por los productores como *no menor* del nivel especificado. Algunas asunciones sobre el grado de pureza pueden introducir un elemento de incertidumbre.

- Estequiometría asumida

Cuando se asume que un proceso analítico sigue una reacción estequiométrica determinada, puede que sea necesario aceptar ciertas pérdidas sobre la estequiometría esperada, o reacciones incompletas o reacciones paralelas.

- Condiciones de medida

Por ejemplo, el material volumétrico puede utilizarse a una temperatura ambiente diferente de la temperatura a la que fue calibrado. Deberían corregirse los efectos grandes de temperatura, pero debería considerarse cualquier incertidumbre en la temperatura del líquido y del vidrio. De forma similar, la humedad puede ser importante cuando los materiales son sensibles a posibles cambios en la humedad.

- Efectos de la muestra

La recuperación de un analito en una matriz compleja, o la respuesta de un instrumento, pueden verse afectadas por la composición de

la matriz. La especiación del analito puede agravar este efecto.

La estabilidad de la muestra/analito puede cambiar durante el análisis debido a cambios en el régimen térmico o a efectos fotolíticos.

- Cuando se utiliza la ‘adición’ para estimar la recuperación, la recuperación del analito en la muestra puede ser diferente de la recuperación de la adición, introduciendo una incertidumbre que tiene que evaluarse.

- Efectos computacionales

La selección de un modelo de calibración, ej. utilizando un modelo de línea recta de calibración en una respuesta curva, lleva a un peor ajuste y a una incertidumbre mayor.

Truncar y redondear pueden llevar a inexactitudes en el resultado final. Ya que esto es raramente predecible, puede ser necesaria la asignación de incertidumbre.

- Corrección del blanco

Puede haber incertidumbre tanto en el valor como en la adecuación de la corrección del blanco. Esto es particularmente importante en análisis de trazas.

- Efectos del operador

Posibilidad de valores consistentemente bajos o altos en la lectura de un medidor o de escala.

Posibilidad de hacer interpretaciones del método ligeramente diferentes.

- Efectos aleatorios

Los efectos aleatorios contribuyen a la incertidumbre en todas las determinaciones. Esta entrada debería incluirse en la lista automáticamente.

NOTA: Estas fuentes no son necesariamente independientes.

## 7. Etapa 3. Cuantificación de la Incertidumbre

### 7.1. Introducción

**7.1.1.** Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre, tal como se explica en el Paso 2 (Capítulo 6), el siguiente paso es cuantificar la incertidumbre asociada a esas fuentes. Esto se puede hacer mediante:

- la evaluación de la incertidumbre asociada a cada fuente individual, para posteriormente combinarlas, según lo descrito en el Capítulo 8. Los ejemplos A1-A3 ilustran el uso de este procedimiento.
- o
- determinando directamente la contribución combinada a la incertidumbre de los resultados de algunas o todas estas fuentes, usando datos del desempeño del método. Los ejemplos A4 - A6 ofrecen aplicaciones de este procedimiento.

En la práctica, es necesaria, y hasta conveniente, una combinación de estos dos principios.

**7.1.2.** Cualquiera que sea la aproximación que se utilice, la mayoría de la información requerida para evaluar la incertidumbre, muy probablemente estará ya disponible a partir de los resultados de estudios de validación, de datos de AC/CC, y de otros trabajos experimentales que se han realizado para comprobar el desempeño del método. Sin embargo, esta información podría no estar disponible para evaluar la incertidumbre de todas las fuentes, y podría ser necesario llevar a cabo más acciones, tal como se describe en las secciones 7.11 a 7.15.

### 7.2. Procedimiento de evaluación de la incertidumbre

**7.2.1.** El procedimiento usado para estimar la incertidumbre total depende de los datos disponibles del desempeño del método. Las etapas implicadas en el desarrollo del procedimiento son

- **Conciliar los requerimientos de información con los datos disponibles**

En primer lugar, la lista de fuentes de incertidumbre debería ser examinada para determinar cuáles se pueden justificar con los datos disponibles, tanto por un estudio explícito de la contribución particular, como por variaciones implícitas durante el transcurso de experimentos del método completo. Estas fuentes deberían ser comprobadas frente a la lista preparada en el

Paso 2, y cualquier fuente restante debería ser incluida en la lista, para proporcionar un registro comprobable de qué contribuciones a la incertidumbre han sido incluidas.

- **Plan para obtener el resto de datos requeridos**

Para fuentes de incertidumbre no adecuadamente explicadas por los datos existentes, buscar información adicional procedente de la literatura o datos permanentes (certificados, especificaciones técnicas de equipos, etc.), o planear experimentos para obtener los datos adicionales requeridos. Como experimentos adicionales, se podrían realizar estudios específicos de la contribución individual a la incertidumbre, o estudios del desempeño del método habitual, enfocados a asegurar la variación representativa de factores importantes.

**7.2.2.** Es importante ser conscientes de que no todos los componentes tendrán una contribución significativa a la incertidumbre combinada; de hecho, en la práctica, es muy probable que sólo un pequeño número de ellos la tenga. A menos que haya un gran número de componentes, aquellos que son menores de un tercio del total, no necesitan ser evaluados en detalle. Debería hacerse una estimación preliminar de la contribución a la incertidumbre de cada componente, o combinación de componentes, y aquellos cuya contribución no sea significativa deberían ser eliminados.

**7.2.3.** Las siguientes secciones proporcionan una guía de los procedimientos a adoptar, dependiendo de los datos disponibles, y la información adicional requerida. La sección 7.3 expone los requisitos necesarios para poder usar datos experimentales de estudios previos, incluyendo datos de validación. La sección 7.4 discute brevemente la evaluación de la incertidumbre procedente únicamente de fuentes individuales de incertidumbre. Esto podría ser necesario para todas, o tan sólo unas pocas fuentes identificadas, dependiendo de los datos disponibles, y en consecuencia también es considerado en secciones posteriores. De la sección 7.5 a la 7.10 se describe la evaluación de la incertidumbre bajo diferentes circunstancias. La sección 7.5 hace referencia al uso de materiales de referencia compatibles. La sección

7.6 analiza el uso de datos de estudios colaborativos, y la 7.7 el uso de datos de validación internos. La sección 7.9 realiza consideraciones especiales para métodos empíricos, y la 7.10 para métodos ad-hoc. Los métodos para cuantificar componentes individuales de la incertidumbre, incluyendo estudios experimentales, documentación, desarrollo de modelos, y decisiones profesionales son analizados con más detalle en las secciones 7.11 a la 7.15. La sección 7.16 analiza el tratamiento de sesgos conocidos en la estimación de la incertidumbre.

### 7.3. Relevancia de estudios previos

**7.3.1.** Cuando la estimación de la incertidumbre se basa, aunque sea parcialmente, en estudios previos de desempeño de métodos, es necesario demostrar la validez de aplicar los resultados de estudios previos. Normalmente, esto consistirá en:

- Demostrar que es posible conseguir una precisión comparable a las que se han obtenido previamente.
- Demostrar que el uso de datos de sesgo obtenidos previamente está justificado, normalmente mediante la determinación del sesgo en materiales de referencia relevantes (como se puede ver, por ejemplo, en la Guía ISO 33 [H.12]), mediante estudios de adición apropiados, o mediante una participación satisfactoria en ejercicios de intercomparación relevantes, u otras intercomparaciones entre laboratorios.
- Eficacia continuada bajo control estadístico como la mostrada en los resultados de muestras de CC, y la implementación de procedimientos eficaces de aseguramiento la calidad analítica.

**7.3.2.** Cuando se cumplen las condiciones arriba mencionadas, y el método se emplea dentro de su alcance y campo de aplicación, se considera por lo general aceptable emplear datos de estudios previos (incluyendo estudios de validación) directamente a la estimación de la incertidumbre en el laboratorio en cuestión.

### 7.4. Evaluación de la incertidumbre mediante cuantificación de componentes individuales

**7.4.1.** En algunos casos, especialmente cuando hay pocos o ningún dato disponible sobre el desempeño de los métodos, el procedimiento más adecuado puede ser evaluar cada componente de la incertidumbre por separado.

**7.4.2.** El procedimiento general usado para combinar componentes individuales es preparar un modelo cuantitativo detallado del procedimiento experimental (ver secciones 5 y 6, especialmente 6.4.), evaluar las incertidumbres estándar asociadas a parámetros individuales de entrada, y combinarlos tal como se describe en la sección 8.

**7.4.3.** Con el objetivo de lograr una mayor claridad, la guía detallada para la evaluación de las contribuciones individuales, por medios experimentales o de otro tipo, se pospone a las secciones 7.11 a 7.15. Los ejemplos A1 a A3 del Apéndice A ilustran detalladamente este procedimiento. Una guía extensa de la aplicación de este procedimiento también se presenta en la Guía ISO [H.2].

### 7.5. Materiales de referencia certificados compatibles

- **7.5.1.** La medición de materiales de referencia certificados normalmente se lleva a cabo como parte de la validación o revalidación de métodos, proporcionando una calibración del proceso de medida completo frente a una referencia trazable. Gracias a que este proceso genera información del efecto combinado de muchas de las posibles fuentes de incertidumbre, proporciona muy buenos datos sobre la evaluación de la incertidumbre. Se dan más detalles en la sección 7.7.4.

NOTA: La Guía ISO 33 [H.12] presenta una exposición útil sobre el uso de materiales de referencia a la hora de comprobar la validez del desempeño de un método.

### 7.6. Estimación de la incertidumbre empleando datos de estudios colaborativos previos sobre desarrollo de métodos y de estudios de validación

**7.6.1.** Un estudio de colaboración llevado a cabo para validar un método publicado, por ejemplo de acuerdo con el protocolo AOAC/IUPAC [H.13] o con la Norma ISO 5725 [H.14], es una valiosa fuente de datos para respaldar una estimación de la incertidumbre. El conjunto de datos incluye habitualmente una estimación de la desviación estándar de la reproducibilidad,  $s_R$ , para varios niveles de respuesta, una estimación lineal de la dependencia de  $s_R$  con respecto al nivel de respuesta, y puede incluir una estimación del sesgo, basada en estudios con MRC. Cómo esta información puede ser utilizada, depende de los

factores tenidos en cuenta a la hora de llevar a cabo el estudio. Durante la etapa de “conciliación” indicada con anterioridad (sección 7.2.), es necesario identificar cualquier fuente de incertidumbre que no haya sido tomada en cuenta en los datos del estudio colaborativo. Las fuentes que podrían requerir de una especial consideración son:

- **Toma de muestra.** Los estudios colaborativos rara vez incluyen la etapa de toma de muestra. Si el método usado de manera interna implica un sub-muestreo, o el mensurando (ver Especificaciones) está estimando una propiedad general de una pequeña muestra, entonces los efectos de la toma de muestra deberían ser investigados y tenidos en cuenta.
- **Pretratamiento.** En la mayoría de los estudios, las muestras son homogeneizadas, y pueden ser además estabilizadas antes de realizar la distribución. Podría ser necesario investigar y tener en cuenta los efectos asociados a los procedimientos de pretratamiento aplicados internamente.
- **Sesgo del método.** El sesgo del método se examina a menudo antes o durante los estudios interlaboratorio, cuando es posible comparar con métodos y materiales de referencia. Cuando el sesgo, la incertidumbre en los valores de referencia usados, y la precisión asociada al análisis del sesgo, son todos pequeños comparados con  $s_R$ , no es necesario realizar consideraciones adicionales para la incertidumbre del sesgo. En caso contrario, sí será necesario realizar consideraciones adicionales.
- **Variación en las condiciones.** Los laboratorios que participan en un estudio pueden tender a la media de los rangos permitidos de las condiciones experimentales, lo que produce una subestimación del rango de resultados posibles dentro de la definición del método. No obstante, una vez que estos efectos han sido investigados y demuestran ser insignificantes para todo su rango permitido, no es necesario realizar más valoraciones.
- **Cambios en la matriz de la muestra.** Será necesario considerar la incertidumbre asociada a la composición de la matriz o a niveles de interferentes fuera del rango estudiado.

**7.6.2.** La estimación de la incertidumbre basada en datos de estudios de colaboración, obtenidos de acuerdo con la Norma ISO 5725, es descrita por completo en la Norma ISO 21748 “Guía para el uso de estimaciones de la repetibilidad,

reproducibilidad y veracidad en la estimación de la incertidumbre de medidas”. [H.15]. El procedimiento general recomendado para la evaluación de la incertidumbre de medida, usando datos de estudios de colaboración, es el siguiente:

- a) Obtener una estimación de la repetibilidad, reproducibilidad, y veracidad del método usado a partir de información publicada sobre el método.
- b) Determinar si el sesgo del laboratorio para las medidas está dentro de lo esperado basándose en los datos obtenidos en a)
- c) Determinar si la precisión lograda por las medidas actuales está dentro de lo esperado basándose en la estimación de la repetibilidad y reproducibilidad obtenida en a).
- d) Identificar cualquier factor que influya en la medida, que no hubiese sido tenido en cuenta en los estudios referenciados en a), y cuantificar la varianza asociada a estos efectos, teniendo en cuenta los coeficientes de sensibilidad y la incertidumbre de cada factor.
- e) Una vez que el sesgo y la precisión están bajo control, tal como se explicaba en los pasos b) y c), combinar la reproducibilidad estándar estimada en a) con la incertidumbre asociada con la veracidad (Pasos a y b) y los efectos de factores adicionales que ejerzan alguna influencia (paso d), para generar una estimación combinada de la incertidumbre.

Este procedimiento es esencialmente el mismo que el procedimiento general propuesto en la Sección 7.2. En cualquier caso, se debe tener en cuenta que es importante comprobar que la eficacia del laboratorio es coherente con la esperada para el método de medida utilizado.

El uso de datos de estudios de colaboración se ilustra en el ejemplo A6 (Apéndice A).

**7.6.3.** Para métodos que operan dentro de su alcance, cuando la etapa de conciliación demuestra que todas las fuentes identificadas han sido incluidas en el estudio de validación, o cuando las contribuciones de cualquier origen restante, como las mencionadas en la sección 7.6.1., han demostrado ser insignificantes, entonces la desviación estándar de la reproducibilidad  $s_R$ , ajustada a la concentración, si fuese necesario, puede ser usada como incertidumbre estándar combinada.

**7.6.4.** La desviación estándar de repetibilidad  $s_r$  no es normalmente una estimación adecuada de la



incertidumbre, ya que excluye importantes contribuciones a la incertidumbre.

### 7.7. Estimación de la incertidumbre usando desarrollos internos y estudios de validación

7.7.1. Los desarrollos internos y los estudios de validación consisten principalmente en la determinación de los parámetros de desempeño del método indicados en la sección 3.1.3. La estimación de la incertidumbre de estos parámetros utiliza:

- La mejor estimación disponible de la precisión total.
- La mejor estimación(es) disponible del sesgo total y su incertidumbre.
- La cuantificación de cualquier incertidumbre asociada a efectos que no se han tenido lo suficientemente en cuenta en los estudios generales de rendimiento anteriormente mencionados.

#### Estudio de la precisión

7.7.2. La precisión debería ser estimada, en la medida de lo posible, durante un prolongado periodo de tiempo seleccionado de modo que permita que se produzcan variaciones naturales de todos los factores que afectan a los resultados. Esto se puede obtener mediante

- La desviación estándar de los resultados de una muestra normal, analizada varias veces a lo largo de un periodo de tiempo, usando tantos analistas y equipos distintos como sea posible (los resultados del análisis de muestras de CC pueden proporcionar esta información).
- La desviación estándar obtenida del análisis replicado, para cada una de las muestras de un conjunto.

NOTA: Las réplicas deberían realizarse en momentos considerablemente distintos para obtener estimaciones de la precisión intermedia; las réplicas dentro de un mismo lote proporcionan únicamente una estimación de la repetibilidad.

- Diseños experimentales multifactoriales adecuados, analizados mediante ANOVA para proporcionar diferentes estimaciones de la varianza para cada factor.

7.7.3. Debe tenerse en cuenta que con frecuencia la precisión varía significativamente con el nivel de respuesta. Por ejemplo, la desviación estándar observada, a menudo se incrementa significativa y

sistemáticamente con la concentración de analito. En tales casos, la estimación de la incertidumbre se debería ajustar para permitir la precisión aplicable a un resultado particular. El apéndice E.5 proporciona una guía adicional sobre el tratamiento de las contribuciones a la incertidumbre que dependen del nivel.

#### Estudio del sesgo

7.7.4. El sesgo global se estima mejor mediante análisis repetidos de MRC adecuados, usando el procedimiento de medida completo. Cuando esto está hecho, y el sesgo encontrado no es significativo, la incertidumbre asociada con el sesgo es simplemente la combinación de la incertidumbre estándar del valor del MRC con la desviación estándar asociada a la medida del sesgo.

NOTA: El sesgo estimado de esta manera combina el sesgo del desempeño del laboratorio con cualquier otro sesgo intrínseco al método usado. Se pueden realizar consideraciones especiales cuando el método usado es empírico; véase la sección 7.9.1.

- Cuando el material de referencia es sólo aproximadamente representativo de los materiales a analizar, se deberían considerar factores adicionales, incluyendo (según sea apropiado) diferencias en la composición y homogeneidad; los materiales de referencia son frecuentemente más homogéneos que las muestras a analizar. Las estimaciones basadas en criterios profesionales deberían usarse, si fuese necesario, para asignar estas incertidumbres (véase la sección 7.15.).
- Cualquier efecto derivado de diferencias en las concentraciones del analito; por ejemplo, no es infrecuente encontrar que las pérdidas en la extracción difieren entre niveles altos y bajos del analito.

7.7.5. El sesgo de un método bajo estudio puede determinarse también por comparación de los resultados obtenidos con aquellos procedentes de un método de referencia. Si los resultados muestran que el sesgo es estadísticamente no significativo, la incertidumbre estándar es la del método de referencia (si procede, véase la sección 7.9.1), combinada con la incertidumbre estándar asociada a la diferencia medida entre métodos. Esta última contribución a la incertidumbre viene dada por el término de la desviación estándar usado en el test de significación aplicado para decidir si la diferencia es estadísticamente significativa, tal como se explica en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO

Un método (método 1) para determinar la concentración de selenio es comparado con un método de referencia (método 2). Los resultados (en mg kg<sup>-1</sup>) para cada método son los que se muestran a continuación:

	$\bar{x}$	$s$	$n$
Método 1	5,40	1,47	5
Método 2	4,76	2,75	5

Las desviaciones estándar se agrupan para dar una desviación estándar conjunta  $s_c$

$$s_c = \sqrt{\frac{1,47^2 \times (5-1) + 2,75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2,205$$

y el correspondiente valor de  $t$ :

$$t = \frac{(5,40 - 4,76)}{2,205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0,64}{1,4} = 0,46$$

$t_{crit}$  es 2,3 para 8 grados de libertad, por lo que no hay diferencias significativas entre los resultados dados por los dos métodos. Sin embargo, la diferencia (0,64) se compara con un término de la desviación estándar de 1,4. Este valor de 1,4 es la desviación estándar asociada a la diferencia, y por lo tanto representa una contribución aplicable a la incertidumbre asociada al sesgo medido.

**7.7.6.** El sesgo global puede también ser estimado mediante la adición de analito a un material previamente estudiado. Se aplicarían las mismas consideraciones que para el estudio con materiales de referencia (previamente descrito). Además, debería considerarse y determinarse el comportamiento diferente del material original y el material añadido a la muestra. Esta determinación puede hacerse mediante:

- Estudios de la distribución del sesgo observado para un cierto rango de matrices y niveles del analito añadido.
- Comparación del resultado obtenido para un material de referencia, con respecto a la recuperación de analito añadido en el mismo material de referencia.
- Decisiones basadas en materiales específicos con un conocido comportamiento extremo. Por ejemplo, el tejido de ostra, un tejido de referencia marino muy común, es bien conocido por la tendencia a coprecipitar algunos elementos con sales de calcio durante la digestión, y puede proporcionar una estimación de la recuperación para “el peor de los casos”, en el que se puede basar una

estimación de la incertidumbre (por ejemplo, tratando “el peor de los casos” como un extremo de una distribución rectangular o triangular).

- Decisiones basadas en experiencias previas.

**7.7.7.** El sesgo puede ser también estimado por comparación de un método en particular con un valor determinado por el método de adición estándar, en el que se adicionan cantidades conocidas de analito al material a analizar, y se deduce por extrapolación la concentración correcta del analito. Entonces la incertidumbre asociada al sesgo es normalmente dominada por incertidumbres asociadas a la extrapolación, combinadas, si procede, con cualquier contribución significativa de la preparación y adición de soluciones patrón.

NOTA: Para ser directamente relacionados, la adición se debe hacer en la muestra original, más que en el extracto preparado.

**7.7.8.** Es un requisito general de la Guía ISO que las correcciones se deberían aplicar para todos los efectos sistemáticos significativos y reconocidos. Cuando se aplica una corrección para tener en cuenta un sesgo global significativo, la incertidumbre asociada al sesgo se estima como describe el apartado 7.7.5 para el caso de un sesgo no significativo.

**7.7.9.** Cuando el sesgo es significativo, pero no obstante es despreciado por motivos prácticos, es necesario realizar acciones adicionales (véase la sección 7.16.).

**Factores adicionales**

**7.7.10.** Los efectos de cualquier factor restante deben ser estimados por separado, mediante variación experimental o mediante predicción a partir de teorías establecidas. La incertidumbre asociada a estos factores debe ser estimada, guardada, y combinada con otras contribuciones habituales.

**7.7.11.** Cuando se demuestra que el efecto de estos factores restantes es despreciable, comparado con la precisión del estudio (estadísticamente insignificante), se recomienda que una contribución a la incertidumbre igual a la desviación estándar asociada al test de relevancia significativa, esté asociada con ese factor.

EJEMPLO

Se investiga el efecto de la variación de una hora en el tiempo de extracción mediante un t-test con cinco determinaciones, todas ellas en la misma muestra, para el tiempo de extracción normal, y para la extracción con una hora

menos. Las medias y desviaciones estándar (en mg L<sup>-1</sup>) serían: Tiempo estándar: desviación estándar 0,21, y media 1,8; tiempo alternativo: desviación estándar 0,17, y media 1,7. Un t-test usa la varianza unificada de

$$\frac{(5-1) \times 0,21^2 + (5-1) \times 0,17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0,037$$

para obtener

$$t = \frac{(1,8-1,7)}{\sqrt{0,037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0,82$$

Esto no es significativo comparado con  $t_{crit} = 2,3$ . Pero téngase en cuenta que la diferencia (0,1) se compara con un término de la desviación estándar calculada de  $\sqrt{0,037 \times (1/5 + 1/5)} = 0,12$ . Este valor es la contribución a la incertidumbre asociada al efecto de la variación permitida en el tiempo de extracción.

**7.7.12.** Cuando se detecta un efecto, y es estadísticamente significativo, pero se considera lo suficientemente pequeño como para despreciarlo por razones prácticas, se pueden aplicar los planteamientos de la sección 7.16.

## **7.8. Uso de datos procedentes de ejercicios de intercomparación**

### **7.8.1. Usos de los datos procedentes de ejercicios de intercomparación en la evaluación de la incertidumbre**

Los datos obtenidos a partir de ejercicios de intercomparación pueden también proporcionar información útil para la evaluación de la incertidumbre. Para métodos que ya se usan desde hace tiempo en el laboratorio, los datos de ejercicios de intercomparación (también llamados Aseguramiento Externo de la Calidad, AEC) se pueden usar:

- para comprobar la incertidumbre estimada con resultados de ejercicios de intercomparación de un único laboratorio.
- para estimar la incertidumbre de medida del laboratorio.

### **7.8.2. Validez de los datos procedentes de ejercicios de intercomparación para la evaluación de la incertidumbre**

La ventaja de usar datos provenientes de ejercicios de intercomparación consiste en que, aunque éstos se basen principalmente en comparar el desempeño de varios laboratorios, un laboratorio concreto, con el tiempo, podrá estudiar una gama de materiales bien

caracterizados, elegidos por su relevancia para ese particular campo de medida. Además, las muestras de los ejercicios de intercomparación pueden ser más parecidas a muestras de rutina que un MRC, ya que los requisitos de estabilidad y homogeneidad son habitualmente menos severos.

La desventaja relativa de las muestras procedentes de ejercicios de intercomparación es la falta de valores de referencia trazables, similares a aquellos derivados de materiales de referencia certificados. Los valores consenso, en particular, tienen tendencia a generar errores ocasionales. Esto exige un especial cuidado a la hora de usarlos para estimar la incertidumbre, como recomienda la IUPAC, para la interpretación de resultados de ejercicios de intercomparación en general. [H.16]. Sin embargo, un sesgo apreciable en valores consenso es relativamente infrecuente en proporción a todos los materiales distribuidos, y el prolongado período de realización, típico de los ejercicios de intercomparación, proporciona una sustancial protección. Los valores asignados a ejercicios de intercomparación, incluyendo aquellos asignados por consenso de los resultados de los participantes, podrían por lo tanto ser considerados como suficientemente fiables para la mayoría de aplicaciones prácticas.

Los datos obtenidos de la participación de un laboratorio en ejercicios de intercomparación pueden ser una buena base para realizar estimaciones de la incertidumbre, una vez satisfechas las siguientes condiciones:

- Los parámetros del ejercicio de intercomparación deberían ser razonablemente representativos de los parámetros de rutina. Por ejemplo, el tipo de material, y el rango de valores del mensurando deberían ser adecuados.
- Los valores asignados tienen una incertidumbre adecuada.
- El número de rondas del ejercicio de intercomparación debe ser adecuado; se recomienda un mínimo de 6 ensayos diferentes, a lo largo de un periodo de tiempo apropiado, para obtener una estimación fiable.
- Cuando se usan valores consenso, el número de laboratorios participantes en el ejercicio debería ser lo suficientemente grande como para realizar una caracterización fiable del material.

**7.8.3. Uso para comprobar estimaciones de la incertidumbre**

Los ejercicios de intercomparación están diseñados para examinar periódicamente el rendimiento global del laboratorio. Los resultados de la participación de un laboratorio en ejercicios de intercomparación pueden, por lo tanto, ser usados para comprobar la incertidumbre evaluada, dado que esa incertidumbre debería ser compatible con la dispersión de resultados obtenidos por ese laboratorio a lo largo de un cierto número de rondas de ejercicios de intercomparación.

**7.8.4. Uso para evaluar la incertidumbre**

A lo largo de varias rondas, las desviaciones de los resultados de un laboratorio con respecto a los valores asignados pueden proporcionar una evaluación preliminar de la incertidumbre de la medida del laboratorio.

Si se seleccionan los resultados de todos los participantes que usan el mismo método en el ejercicio de intercomparación, la desviación estándar obtenida es equivalente a una estimación de la reproducibilidad interlaboratorio y puede, en principio, ser usada de la misma manera que la desviación estándar de la reproducibilidad obtenida del estudio de colaboración (sección 7.6. anterior).

Los Informes Técnicos de Eurolab 1/2002 “Incertidumbre de medida en ensayos” [H.17], 1/2006 “Guía para la Evaluación de la Incertidumbre de la Medida para Resultados de Ensayos Cuantitativos” [H.18] e “Incertidumbre de la medida revisada: Aproximaciones alternativas a la evaluación de la incertidumbre” [H.19] describen con más detalle el uso de los datos procedentes de ejercicios de intercomparación y proporcionan ejemplos desarrollados, y una guía de Nordtest [H.20] ofrece una aproximación general enfocada a laboratorios medioambientales.

**7.9. Evaluación de la incertidumbre para métodos empíricos**

**7.9.1.** Un “método empírico” es un método acordado con el objetivo de realizar medidas comparativas en un campo de aplicación particular, en el que el mensurando típicamente depende del método usado. El método, por lo tanto, define al mensurando. Los ejemplos incluyen métodos para metales lixiviables en cerámicas y fibra en alimentos (véase también la sección 5.4. y el ejemplo A5).

**7.9.2.** Cuando el citado método se usa dentro de su campo de aplicación definido, el sesgo asociado al método se define como cero. En tales circunstancias, la estimación del sesgo sólo necesita estar vinculada al desempeño del laboratorio y no debería tener en cuenta adicionalmente el sesgo intrínseco del método. Esto tiene las siguientes implicaciones.

**7.9.3.** Las investigaciones con materiales de referencia, tanto para demostrar sesgos insignificantes, como para medirlos, deberían llevarse a cabo empleando materiales de referencia certificados usando el método concreto, u otro material para el cual hay disponible un valor obtenido con el método concreto para ser comparado.

**7.9.4.** Si no hay disponibles materiales de referencia tan bien caracterizados, el control general del sesgo se asocia al control de los parámetros del método que afectan al resultado; normalmente factores como tiempo, temperatura, masa, volumen, etc. La incertidumbre asociada a estos factores debe, por lo tanto, ser evaluada, y resultará insignificante, o deberá ser cuantificada (véase el ejemplo A6).

**7.9.5.** Normalmente los métodos empíricos son sometidos a estudios colaborativos, y por lo tanto la incertidumbre puede ser evaluada tal como se describe en la sección 7.6.

**7.10. Evaluación de la incertidumbre para métodos ad-hoc**

**7.10.1.** Los métodos ad-hoc son métodos diseñados para llevar a cabo estudios exploratorios y de materiales de ensayo a corto plazo. Estos métodos están normalmente basados en métodos estándar o bien establecidos en el laboratorio, pero están sustancialmente adaptados (por ejemplo, para estudiar un analito diferente) y generalmente no justificarán estudios de validación formales para el material específico en cuestión.

**7.10.2.** Teniendo en cuenta que sólo se dispondrá de una cantidad limitada de recursos para determinar las contribuciones relevantes a la incertidumbre, es necesario basarse en gran medida en el rendimiento conocido de sistemas relacionados, o partes de esos sistemas. La estimación de la incertidumbre, por tanto, debería basarse en el rendimiento conocido de uno o varios sistemas relacionados. La información sobre el rendimiento debería apoyarse en cualquier estudio necesario para determinar la relevancia de la información. Las siguientes recomendaciones suponen que el mencionado

sistema relacionado está disponible, y ha sido lo suficientemente examinado como para obtener una estimación fiable de la incertidumbre, o bien que el método está formado por bloques procedentes de otros métodos, y que la incertidumbre de esos bloques ha sido determinada previamente.

**7.10.3.** Como mínimo, es esencial disponer de una estimación del sesgo total y una indicación de la precisión del método en cuestión. El sesgo, idealmente, será medido frente a un material de referencia, pero en la práctica, será comúnmente evaluado mediante recuperación de una muestra fortificada. Las consideraciones de la sección 7.7.4. son en consecuencia aplicables, excepto por el hecho de que la recuperación de muestras fortificadas debería compararse con aquella observada en los sistemas relacionados, para determinar la relevancia de estudios previos al método ad-hoc en cuestión. El sesgo global observado para el método ad-hoc en los materiales que están siendo analizados, debería ser comparable al observado en el sistema relacionado, dentro de los requerimientos del estudio.

**7.10.4.** Un experimento de mínima precisión consiste en un análisis de duplicados. Sin embargo, se recomienda realizar tantas réplicas como se realice en la práctica. La precisión debería ser comparada con la del sistema relacionado; la desviación estándar del método ad-hoc debería ser comparable.

NOTA: Se recomienda que la comparación esté basada en un examen cuidadoso. Los análisis de significancia estadística (por ejemplo un test F) serán generalmente poco fiables para un número pequeño de réplicas, y tenderán a llevar a la conclusión de que 'no hay diferencias significativas', simplemente por la baja calidad del estudio.

**7.10.5.** Cuando las condiciones arriba mencionadas se cumplen inequívocamente, la estimación de la incertidumbre para el sistema relacionado debe ser directamente aplicada a los resultados obtenidos por el método ad-hoc, realizando los ajustes necesarios para la dependencia de la concentración y otros factores conocidos.

### 7.11. Cuantificación de los componentes individuales

**7.11.1.** Casi siempre es necesario considerar individualmente algunas fuentes de incertidumbre. En algunos casos, esto es sólo necesario para un pequeño número de fuentes; en otros casos, particularmente cuando hay

disponibles pocos o ningún dato de desempeño del método, cada fuente puede necesitar un estudio separado (véase los ejemplos 1, 2, y 3 del Apéndice A). Hay varios métodos generales para determinar los componentes individuales de la incertidumbre:

- Variación experimental de variables
- A partir de datos disponibles, como certificados de calibración y medidas.
- Mediante modelización a partir de principios teóricos
- Usando juicios basados en la experiencia, o fundamentados en modelización de hipótesis

Estos diferentes métodos se discutirán brevemente más adelante.

### 7.12. Estimación experimental de contribuciones individuales a la incertidumbre

**7.12.1.** A menudo, es posible y práctico obtener estimaciones de las contribuciones a la incertidumbre procedentes de estudios experimentales específicos para parámetros individuales.

**7.12.2.** La incertidumbre estándar procedente de efectos aleatorios se mide a menudo a partir de la repetibilidad de los experimentos, y es cuantificada en términos de desviación estándar de los valores medidos. En la práctica, no se consideran necesarias más de unas quince réplicas, a menos que se requiera una alta precisión.

**7.12.3.** Otros experimentos típicos incluyen:

- Estudio del efecto de la variación de un solo parámetro en el resultado. Esto es especialmente adecuado para el caso de parámetros continuos y controlables, independientes de otros efectos, como el tiempo o la temperatura. La tasa de cambio en el resultado al cambiar el parámetro, se puede obtener a partir de datos experimentales. Entonces, esto se combina directamente con la incertidumbre del parámetro para obtener la contribución relevante a la incertidumbre.

NOTA: El cambio en el parámetro debería ser lo suficientemente grande como para cambiar el resultado sustancialmente comparado con la precisión disponible en el estudio (por ejemplo, cinco veces la desviación estándar de la medida de las réplicas)

- Los estudios de robustez examinan sistemáticamente la importancia de cambios

moderados en los parámetros. Esto es especialmente adecuado para una rápida identificación de los efectos significativos, y es usado comúnmente para la optimización de métodos. El método puede ser aplicado en el caso de efectos discretos, como cambios de matriz, o pequeños cambios en la configuración de los equipos, que tienen efectos impredecibles en el resultado. Cuando se determina que un factor es significativo, normalmente es necesaria una investigación más profunda. Cuando no es significativo, la incertidumbre asociada es (al menos para una estimación inicial) la obtenida del estudio de robustez.

- Los diseños experimentales sistemáticos multifactoriales están planteados para estimar los efectos de los diferentes factores y sus interacciones. Estos estudios son particularmente útiles cuando implican variables categóricas. Una variable categórica es aquella en la que el valor de la variable no está relacionada con la magnitud del efecto; el número de laboratorios que participan en el estudio, los nombres de los analistas, o el tipo de muestras, son ejemplos de variables categóricas. Por ejemplo, el efecto de los cambios en el tipo de matriz (dentro del alcance del método) podría ser estimado a partir de estudios de recuperación llevados a cabo en un estudio replicado de matriz múltiple. Un análisis de varianza proporcionaría los componentes de la varianza dentro y entre matrices para la recuperación analítica observada. El componente de varianza entre matrices proporcionaría una incertidumbre estándar asociada a la variación de matriz.

### **7.13. Estimación basada en otros resultados o datos**

**7.13.1.** A menudo, es posible estimar algunas de las incertidumbres estándar, usando cualquier información relevante disponible sobre la incertidumbre relacionada con la magnitud de interés. Los siguientes párrafos sugieren algunas fuentes de información.

**7.13.2. Datos de control de calidad (CC).** Como se ha mencionado previamente, es necesario asegurarse de que se cumplen los criterios de calidad establecidos en los procedimientos operativos estándar, y que las mediciones de muestras de CC indican que estos criterios se continúan cumpliendo. Cuando se usan materiales de referencia para los controles de calidad, la sección 7.5. muestra cómo se pueden usar los

datos para evaluar la incertidumbre. Cuando se usa cualquier otro material estable, los datos procedentes de CC proporcionan una estimación de la precisión intermedia (Sección 7.7.2.). Cuando no hay disponibles muestras estables de CC, se pueden usar determinaciones duplicadas, o métodos similares para estudiar la repetibilidad; a largo plazo, los datos de repetibilidad recopilados pueden usarse para realizar una estimación de la desviación estándar de repetibilidad, que puede formar parte de la incertidumbre combinada.

**7.13.3.** Los datos de CC también proporcionan un estudio continuado del valor dado para la incertidumbre. Claramente, la incertidumbre combinada que surge de efectos aleatorios, no puede ser menor que la desviación estándar de las medidas de los CC.

**7.13.4.** Se pueden encontrar más detalles del uso de datos de controles de calidad en la evaluación de la incertidumbre en las recientes guías NORDTEST y EUROLAB [H.19, H.20].

**7.13.5. Información del proveedor.** Para muchas fuentes de incertidumbre, los certificados de calibración o catálogos de los proveedores proporcionan información. Por ejemplo, la tolerancia de los objetos volumétricos de vidrio puede ser obtenida mediante el catálogo del fabricante, o un certificado de calibración relacionado con un artículo particular, antes de ser usado.

### **7.14. Desarrollo de modelos a partir de principios teóricos**

**7.14.1.** En muchos casos, las teorías físicas bien establecidas proporcionan buenos modelos para predecir efectos en el resultado. Por ejemplo, los efectos de la temperatura en el volumen y la densidad son bien conocidos. En esos casos, las incertidumbres pueden calcularse o estimarse a partir del tipo de relación, usando los métodos de propagación de la incertidumbre descritos en la sección 8.

**7.14.2.** En otras circunstancias, puede ser necesario usar modelos teóricos aproximados, combinados con datos experimentales. Por ejemplo, cuando una medida analítica depende de una reacción de derivatización temporizada, puede ser necesario valorar las incertidumbres asociadas al tiempo. Esto se podría hacer a través de la simple variación del tiempo transcurrido. Sin embargo, puede ser mejor establecer un modelo de rango aproximado, a partir de breves estudios experimentales de la cinética de la derivatización a concentraciones próximas a la de

interés, y evaluar la incertidumbre a partir del rango de cambio previsto, para un momento dado.

### **7.15. Estimación basada en juicios críticos**

**7.15.1.** La evaluación de la incertidumbre no es ni una tarea de rutina, ni una tarea puramente matemática; depende del conocimiento detallado de la naturaleza del mensurando, y del método y procedimiento de medida usados. La calidad y utilidad de la incertidumbre estimada para el resultado de una medida depende en última instancia, por tanto, de la comprensión, análisis crítico, e integridad de aquellos que contribuyen a la determinación de su valor.

**7.15.2.** La mayoría de las distribuciones de datos pueden ser interpretadas en el sentido en que es menos probable encontrar datos en los extremos de la distribución que en el centro. La cuantificación de estas distribuciones, y sus desviaciones estándar asociadas, se hacen mediante medidas repetidas.

**7.15.3.** Sin embargo, pueden ser necesarias otras evaluaciones de los intervalos, en aquellos casos en los que no se puedan realizar medidas repetidas, o éstas no proporcionen una medida significativa de un componente particular de la incertidumbre.

**7.15.4.** Hay numerosos ejemplos en química analítica en los que este caso prevalece, y se hace necesario un juicio crítico. Por ejemplo:

- No se puede hacer una evaluación de la recuperación, y su incertidumbre asociada, para cada una de las muestras. En su lugar, se hace una evaluación según el tipo de muestra (por ejemplo, agrupadas por tipo de matriz), y los resultados aplican a todas las muestras de similar tipo. El grado de similitud es en sí mismo desconocido, por lo que esta conclusión (a partir del tipo de matriz de una muestra específica) está asociada a un elemento extra de incertidumbre que no tiene una interpretación frecuencial<sup>1</sup>.
- El modelo de medida, tal como viene especificado en el procedimiento analítico, se usa para convertir la cantidad medida en el valor del mensurando (resultado analítico). Este modelo está, como todos los modelos en la ciencia, sujeto a una cierta incertidumbre. Simplemente se supone que la naturaleza se

<sup>1</sup> La probabilidad frecuencial o empírica es la que se fundamenta en los datos obtenidos por encuestas, preguntas o por una serie larga de realizaciones de un experimento. El cálculo de la probabilidad de un evento y la frecuencia relativa del mismo es lo que se conoce como probabilidad frecuencial.

comporta según este modelo específico, pero esto nunca se puede saber con total certeza.

- Se recomienda el uso de materiales de referencia, pero siempre queda una cierta incertidumbre asociada no sólo al valor verdadero, sino también a la adecuación de un material de referencia concreto en el análisis de una muestra específica. Un juicio crítico es necesario, del grado en el cual una sustancia declarada patrón se parece razonablemente a la naturaleza de las muestras, en una situación concreta.
- Otra fuente de incertidumbre se presenta cuando el mensurando no está lo suficientemente definido por el procedimiento. Considere la determinación de “sustancias oxidables con permanganato”, que indudablemente es diferente si se analizan aguas continentales, o aguas residuales urbanas. No sólo factores como la temperatura de oxidación, sino también efectos químicos como la composición de la matriz, o su función como interferencia, pueden tener influencia en este campo.
- Una práctica común en química analítica es fortificar con una única sustancia, como isómeros isotópicos o moléculas muy similares estructuralmente, para las cuales la recuperación de las respectivas sustancias originarias o se evalúa incluso una clase completa de compuestos. Claramente, la incertidumbre asociada es experimentalmente evaluable, estudiando el analista la recuperación, a todos los niveles de concentración, y los ratios de los mensurandos frente a la fortificación, y para todas las matrices relevantes. Pero frecuentemente esta experimentación se evita y sustituye por juicios críticos sobre
  - la dependencia de la concentración de la recuperación del mensurando,
  - la dependencia de la concentración de la recuperación de los compuestos con los que se fortifica,
  - la dependencia de la recuperación con los tipos de matriz,
  - la identidad del tipo de enlace de las sustancias originales, y aquellas con las que se fortifica.

**7.15.5.** Los juicios críticos de este tipo no están basados en resultados experimentales inmediatos, sino más bien en una probabilidad subjetiva (personal), expresión que aquí se puede usar

como sinónimo de “grado de confianza”, “probabilidad intuitiva”, y “credibilidad” [H.21]. También se supone que un grado de confianza no se basa en un juicio repentino, sino en un juicio de la probabilidad bien considerado y madurado.

**7.15.6.** Aunque es sabido que las probabilidades subjetivas varían de una persona a otra, e incluso de un momento a otro para la misma persona, no son arbitrarias, ya que están influenciadas por el sentido común, conocimiento técnico, y por observaciones y experimentos previos.

**7.15.7.** Esto puede parecer una desventaja, pero no implica necesariamente obtener peores estimaciones que las obtenidas a partir de medidas repetidas. Esto aplica particularmente si la verdadera variabilidad en las condiciones experimentales no puede ser simulada, y la variabilidad resultante en los datos, por tanto, no proporciona una imagen próxima a la realidad.

**7.15.8.** Un problema típico de esta naturaleza se presenta si la variabilidad a largo plazo necesita ser evaluada cuando no hay disponibles datos de estudios de colaboración. Un científico que descarta la opción de utilizar probabilidad subjetiva en lugar de una realmente medida (cuando esta última no está disponible) es probable que ignore importantes contribuciones en la incertidumbre combinada, siendo esta por tanto menos objetiva que una que tenga en cuenta las probabilidades subjetivas.

**7.15.9.** Con el objetivo de estimar incertidumbres combinadas, dos características de la estimación del grado de confianza son esenciales:

- el grado de confianza se considera como el intervalo medido para el cual se proporciona un límite superior e inferior, similar al de una

distribución de probabilidad clásica.

- se aplican las mismas reglas computacionales a la hora de combinar contribuciones del ‘grado de confianza’ de la incertidumbre, para obtener una incertidumbre combinada, que a las desviaciones estándar derivadas de otros métodos.

### 7.16. Importancia del sesgo

**7.16.1.** Es un requisito general de la Guía ISO que las correcciones se deben aplicar para todos los efectos sistemáticos significativos y reconocidos.

**7.16.2.** A la hora de decidir si un sesgo conocido puede ser razonablemente descartado, se recomienda la siguiente aproximación:

- i) Estimar la incertidumbre combinada sin considerar el sesgo relevante.
- ii) Comparar el sesgo con la incertidumbre combinada.
- iii) Cuando el sesgo no es significativo comparado con la incertidumbre combinada, el sesgo puede ser descartado.
- iv) Cuando el sesgo es significativo comparado con la incertidumbre combinada, se requiere una acción adicional. Acciones apropiadas podrían ser:
  - Eliminar o corregir el sesgo, haciendo la debida asignación de la incertidumbre de la corrección.
  - Informar del sesgo observado y su incertidumbre además del resultado.

NOTA: Cuando un sesgo conocido no está corregido por convención, el método debería ser considerado empírico (ver sección 7.8.).



## 8. Etapa 4. Cálculo de la Incertidumbre Combinada

### 8.1. Incertidumbres estándar

**8.1.1.** Antes de combinarlas, todas las contribuciones de las incertidumbres deben estar expresadas como incertidumbres estándar, es decir, como desviaciones estándar. Esto puede implicar la conversión de algunas de las otras medidas de dispersión. Las reglas siguientes dan una orientación para convertir un componente de la incertidumbre en una desviación estándar.

**8.1.2.** En el caso de que un componente de la incertidumbre haya sido evaluado experimentalmente como la dispersión de medidas repetidas, este puede expresarse fácilmente como una desviación estándar. Para la contribución a la incertidumbre de medidas únicas, la incertidumbre estándar es sencillamente la desviación estándar observada; para resultados promediados, se usa la **desviación estándar de la media [B.21]**.

**8.1.3.** Cuando una incertidumbre deriva estimada de resultados y datos previos, esta se puede expresar directamente como una desviación estándar. Sin embargo, cuando se dé un intervalo de confianza con un nivel de confianza  $p\%$ , (en la forma  $\pm a$  a  $p\%$ ) entonces para calcular la desviación estándar dividir el valor de  $a$  entre el punto porcentual apropiado de la distribución Normal para el nivel de confianza dado.

#### EJEMPLO

Una especificación establece que la lectura de una balanza está entre  $\pm 0,2$  mg con un 95 % de confianza. A partir de tablas estándar de puntos porcentuales de distribución normal, se calcula un intervalo de confianza del 95% usando un valor de 1,96. Usando esta cifra resulta una incertidumbre estándar de  $(0,2/1,96) \approx 0,1$ .

**8.1.4.** Si los límites de  $\pm a$  son dados sin nivel de confianza y hay motivos para esperar que sea probable que haya valores extremos, normalmente es apropiado suponer una distribución rectangular, con una desviación estándar de  $a/\sqrt{3}$  (véase el Anexo E).

#### EJEMPLO

Un matraz volumétrico de Clase A de 10 mL está certificado dentro de  $\pm 0,2$  mL. La incertidumbre estándar es  $0,2/\sqrt{3} \approx 0,12$  mL

**8.1.5.** Si los límites de  $\pm a$  son dados sin nivel de confianza, pero hay motivos para esperar que sea improbable que haya valores extremos,

normalmente es apropiado suponer una distribución triangular, con una desviación estándar de  $a/\sqrt{6}$  (véase el Anexo E).

#### EJEMPLO

Un matraz volumétrico de Clase A de 10 mL está certificado dentro de  $\pm 0,2$  mL, pero controles internos rutinarios muestran que los valores extremos son infrecuentes. La incertidumbre estándar es  $0,2/\sqrt{6} \approx 0,08$  mL.

**8.1.6.** Cuando se vaya a hacer una estimación basada en juicio crítico sería posible estimar el componente directamente como una desviación estándar. Si esto no fuera posible, entonces se debe hacer una estimación de la desviación máxima que razonablemente podría ocurrir en la práctica (excluyendo errores individuales). Si un valor más pequeño se considera substancialmente más probable, esta estimación puede ser tratada como descriptiva de una distribución triangular. Si no hay razones para creer que un error pequeño es más probable que un error grande, la estimación debería ser tratada como la caracterización de una distribución rectangular.

**8.1.7.** Los factores de conversión para las funciones de distribución más comúnmente empleadas están recogidos en el Anexo E1.

### 8.2. Incertidumbre estándar Combinada

**8.2.1.** Después de estimar los componentes individuales o los grupos de componentes de la incertidumbre y de expresarlos como incertidumbres estándar, el siguiente paso es calcular la incertidumbre estándar combinada usando uno de los procedimientos descritos abajo.

**8.2.2.** La relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  de un valor  $y$  y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de los que depende es

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}^*$$

donde  $y(x_1, x_2, \dots)$  es una función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  es un coeficiente de sensibilidad evaluado como  $c_i = \partial y / \partial x_i$ , la diferencia parcial de  $y$  con respecto de  $x_i$  y  $u(y, x_i)$

\* La Guía ISO usa la forma abreviada  $u_c(y)$  en lugar de  $u(y, x_i)$

denota la incertidumbre en  $y$  derivada de la incertidumbre en  $x_i$ . La contribución de cada variable  $u(y, x_i)$  es precisamente el cuadrado de la incertidumbre asociada expresada como una desviación estándar multiplicada por el cuadrado del coeficiente de sensibilidad adecuado. Este coeficiente de sensibilidad describe cómo el valor de  $y$  varía con los cambios en los parámetros  $x_1, x_2$  etc.

NOTA: Los coeficientes de sensibilidad también pueden ser evaluados directamente de manera experimental; esto es particularmente útil donde no existe una descripción matemática fiable de la relación.

**8.2.3.** Cuando las variables no son independientes, la relación es más compleja:

$$u(y(x_i, x_j, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)}$$

donde  $u(x_i, x_k)$  es la covarianza entre  $x_i$  y  $x_k$ , y  $c_i$  y  $c_k$  son los coeficientes de sensibilidad tal y como se han descrito y evaluado en el punto 8.2.2. La covarianza se relaciona con el coeficiente de correlación  $r_{ik}$  de este modo

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

donde  $-1 \leq r_{ik} \leq 1$ .

**8.2.4.** Estos procedimientos generales son de aplicación si las incertidumbres están relacionadas con parámetros individuales, parámetros agrupados o con el método completo. Sin embargo, cuando la contribución de la incertidumbre se asocia con el procedimiento completo, habitualmente se expresa como un efecto sobre el resultado final. En estos casos, o cuando la incertidumbre de un parámetro se expresa directamente en términos de su efecto sobre  $y$ , el coeficiente de sensibilidad  $\partial y / \partial x_i$  es igual a 1.0.

**EJEMPLO**

Un resultado de 22 mg L<sup>-1</sup> muestra una desviación estándar observada de 4,1 mg L<sup>-1</sup>. La incertidumbre estándar  $u(y)$  asociada con la precisión bajo estas condiciones es 4,1 mg L<sup>-1</sup>. El modelo implícito para la medida, desechando otros factores en aras de una mayor claridad, es

$$y = (\text{Resultado calculado}) + \varepsilon$$

donde  $\varepsilon$  representa el efecto de la variación aleatoria bajo las condiciones de la medida.  $\partial y / \partial \varepsilon$  es consecuentemente 1,0.

**8.2.5.** Excepto para el caso antes mencionado, cuando el coeficiente de sensibilidad es igual a

uno, y para los casos especiales dados en la Regla 1 y Regla 2 más adelante, se debe emplear el procedimiento general que requiere la generación de diferenciales parciales, o un método numérico alternativo. En el Anexo E se dan detalles de un método numérico, propuesto por Kragten [H.22], el cual hace un uso eficaz de una aplicación informática tipo hoja de cálculo para proporcionar una incertidumbre estándar combinada a partir de incertidumbres estándar introducidas y un modelo de medida conocido. En el Anexo E se describe también el uso de la simulación Monte Carlo, una forma de abordaje numérica alternativa. Se recomienda que se usen estos, u otros métodos informáticos adecuados, para todos los casos excepto para los más sencillos.

**8.2.6.** En algunos casos, las expresiones para combinar incertidumbres se reducen a formas mucho más sencillas. Aquí se dan dos reglas simples para combinar incertidumbres estándar.

Regla 1

Para modelos que supongan solo una suma o diferencia de cantidades, por ejemplo  $y=(p+q+r+\dots)$ , la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  viene dada por:

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

Regla 2

Para modelos que impliquen un producto o un cociente, por ejemplo  $y=(p \times q \times r \times \dots)$  o  $y=p / (q \times r \times \dots)$ , la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  es dada por

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

donde  $(u(p)/p)$  etc. son las incertidumbres en los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas.

NOTA La resta es tratada del mismo modo que la suma, y la división del mismo modo que la multiplicación.

**8.2.7.** Si se desea combinar componentes de la incertidumbre, es más conveniente descomponer el modelo matemático original en expresiones que consten únicamente de operaciones cubiertas por una de las reglas antes mencionadas. Por ejemplo, la expresión

$$\frac{(o + p)}{(q + r)}$$

Debería ser descompuesta en los dos elementos  $(o+p)$  y  $(q+r)$ . Las incertidumbres provisionales para cada uno de ellos pueden entonces ser

calculadas usando la mencionada regla 1; estas incertidumbres provisionales pueden entonces ser combinadas usando la regla 2 para dar la incertidumbre estándar combinada.

**8.2.8.** Los siguientes ejemplos ilustran el uso de las reglas antes mencionadas:

EJEMPLO 1

$y = (p-q+r)$  Los valores son  $p=5,02$ ,  $q=6,45$  y  $r=9,04$  con incertidumbres estándar  $u(p)=0,13$ ,  $u(q)=0,05$  y  $u(r)=0,22$ .

$$y = 5,02 - 6,45 + 9,04 = 7,61$$

$$u(y) = \sqrt{0,13^2 + 0,05^2 + 0,22^2} = 0,26$$

EJEMPLO 2

$y = (op/qr)$ . Los valores son  $o=2,46$ ,  $p=4,32$ ,  $q=6,38$  y  $r=2,99$ , con desviaciones estándar de  $u(o)=0,02$ ,  $u(p)=0,13$ ,  $u(q)=0,11$  y  $u(r)=0,07$ .

$$y = (2,46 \times 4,32) / (6,38 \times 2,99) = 0,56$$

$$u(y) = 0,56 \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{2,46}\right)^2 + \left(\frac{0,13}{4,32}\right)^2 + \left(\frac{0,11}{6,38}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2,99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0,56 \times 0,043 = 0,024$$

**8.2.9.** Hay muchas ocasiones en las que las magnitudes de los componentes de la incertidumbre varían con la concentración del analito. Por ejemplo, la incertidumbre en la recuperación puede ser menor para altos niveles de material, o las señales espectroscópicas pueden variar aleatoriamente en una escala aproximadamente proporcional a la intensidad (coeficiente de variación constante). En estos casos, lo importante es tener en cuenta los cambios en la incertidumbre estándar combinada con el nivel del analito. Algunas aproximaciones incluyen:

- Restringir el procedimiento especificado o la estimación de la incertidumbre a un rango pequeño de concentraciones de analito.
- Aportar una estimación de la incertidumbre en forma de una desviación estándar relativa.
- Calcular explícitamente la dependencia y recalculando la incertidumbre para un resultado dado.

El Anexo E.5 ofrece información adicional sobre estas aproximaciones.

### 8.3. Incertidumbre expandida

**8.3.1.** La etapa final es multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor

de cobertura escogido para obtener una incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida se requiere para proporcionar un intervalo que se espera que comprenda una gran fracción de la distribución de valores los cuales podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando.

**8.3.2.** Al escoger un valor para el factor de cobertura  $k$ , se deben considerar varios aspectos. Entre ellos se incluyen:

- El nivel de confianza requerido.
- Cualquier conocimiento que se tenga sobre las distribuciones subyacentes.
- Cualquier conocimiento sobre el número de valores usado para estimar efectos aleatorios (véase 8.3.3.).

**8.3.3.** En la mayoría de los casos se recomienda que  $k$  sea 2. Sin embargo, este valor de  $k$  podría ser insuficiente cuando la incertidumbre combinada esté basada en observaciones estadísticas con relativamente pocos grados de libertad (menos de 6). La elección de  $k$  depende entonces del número efectivo de grados de libertad.

**8.3.4.** Cuando la incertidumbre estándar combinada está dominada por una sola contribución con menos de 6 grados de libertad, se recomienda que  $k$  sea fijado igual al valor de la  $t$  de Student para dos colas, para el número de grados de libertad asociado con esa contribución, y para el nivel de confianza requerido (normalmente 95%). La tabla 1 (página 28) muestra una lista de valores para  $t$ , incluyendo los grados de libertad por encima de 6 para aplicaciones críticas.

EJEMPLO:

Una incertidumbre estándar combinada para una operación de pesaje está formada por la contribución de la incertidumbre de la calibración  $u_{cal}=0,01$  mg y la desviación estándar de cinco observaciones repetidas  $s_{obs}=0,08$  mg. La incertidumbre estándar combinada  $u_c$  es  $\sqrt{0,01^2 + 0,08^2} = 0,081$  mg.

Esta está claramente dominada por la contribución de la repetibilidad  $s_{obs}$ , la cual está basada en 5 observaciones, dando  $5-1=4$  grados de libertad. Entonces  $k$  está basada en la  $t$  de Student. El valor para dos colas de  $t$  para cuatro grados de libertad y 95% de confianza es, a partir de las tablas, 2,8; por lo que  $k$  toma el valor de 2,8 y la incertidumbre expandida es  $U=2,8 \times 0,081=0,23$  mg.

**8.3.5.** La *Guía [H.2]* da orientaciones adicionales para seleccionar  $k$  cuando se usa un número bajo de mediciones para estimar grandes efectos aleatorios, y debería ser empleada cuando se estimen grados de libertad donde sean significativas muchas contribuciones.

**8.3.6.** Cuando las contribuciones implicadas son normales, un factor de cobertura de 2 (o de

acuerdo a los párrafos 8.3.3.-8.3.5. usando un nivel de confianza de 95 %) se obtiene un intervalo que contiene aproximadamente el 95% de la distribución de valores. No se recomienda tomar este intervalo para suponer un intervalo de confianza del 95% sin un conocimiento de la distribución en cuestión.

**Tabla 1:  $t$  de Student para 95 % de confianza (dos colas)**

Grados de libertad $\nu$	$t$
1	12,7
2	4,3
3	3,2
4	2,8
5	2,6
6	2,4
8	2,3
10	2,2
14	2,1
28	2,0

Los valores de  $t$  están redondeados a una cifra decimal. Para grados de libertad intermedios  $\nu$ , se puede usar el valor inferior más próximo o basarse en tablas o software.

## 9. Informar la Incertidumbre

### 9.1. Generalidades

**9.1.1.** La información necesaria para informar del resultado de una medida depende del uso que se le pretenda dar. Los principios que rigen esto son:

- presentar información suficiente para permitir que el resultado sea re-evaluado si hubiera disponibles nuevos datos o nueva información.
- es preferible pecar por exceso, dando demasiada información más que demasiado poca.

**9.1.2.** Cuando los detalles de una medida, incluido el modo en que se determinó su incertidumbre, dependen de referencias de documentación publicada, es imperativo que dicha documentación a manejar esté actualizada y sea consistente con los métodos en vigor.

### 9.2. Información requerida

**9.2.1.** Un informe completo del resultado de una medida debe incluir o referirse a documentación que contenga,

- una descripción de los métodos empleados para calcular el resultado de la medida y su incertidumbre a partir de observaciones experimentales y de datos aportados
- los valores y las fuentes de todas las correcciones y constantes empleadas en el análisis tanto de los cálculos como de la incertidumbre
- una lista de todos los componentes de la incertidumbre con documentación completa sobre cómo se ha evaluado cada uno

**9.2.2.** Los datos y el análisis deben ser presentados en un modo tal que los pasos más importantes puedan ser seguidos fácilmente y el cálculo del resultado repetido si fuera necesario.

**9.2.3.** Cuando se requiera un informe detallado que incluya los valores intermedios aportados, el informe debería

- dar el valor de cada dato aportado, su incertidumbre estándar y una descripción de cómo se obtuvo cada uno
- dar la relación entre el resultado y los datos aportados y cualquier derivada parcial, covarianzas, o coeficientes de correlación

empleados para explicar efectos de correlación

- enunciar los grados de libertad estimados para la incertidumbre estándar de cada valor aportado (en la Guía ISO [H.2] se dan métodos para estimar grados de libertad).

NOTA: Cuando la relación funcional sea extremadamente compleja o no exista explícitamente (por ejemplo, podría existir como un programa informático), la relación se podría describir en términos generales o citando las referencias adecuadas. En estos casos, debe quedar claro cómo se obtuvieron el resultado y su incertidumbre.

**9.2.4.** Cuando se informe de resultados de análisis rutinarios, puede ser suficiente enunciar sólo el valor de la incertidumbre expandida y el valor de  $k$ .

### 9.3. Informe de la incertidumbre estándar

**9.3.1.** Cuando la incertidumbre se exprese como la incertidumbre estándar combinada  $u_c$  (es decir como una desviación estándar simple), se recomienda hacerlo de la siguiente forma:

"(Resultado):  $x$  (unidades) [con una] incertidumbre estándar de  $u_c$  (unidades) [donde la incertidumbre estándar es como se define en la Guía ISO/IEC para la Expresión de Incertidumbre en Mediciones y se corresponde con una desviación estándar.]"

NOTA El uso del símbolo  $\pm$  no se recomienda cuando se usa la incertidumbre estándar ya que el símbolo se asocia habitualmente con intervalos correspondientes a altos niveles de confianza.

Los términos entre corchetes [] pueden ser omitidos o abreviados de un modo apropiado.

EJEMPLO:

Nitrógeno total: 3,52 g/100 g

Incertidumbre estándar: 0,07 g/100 g \*

\* La incertidumbre estándar se corresponde con una desviación estándar

### 9.4. Informe de la incertidumbre expandida

**9.4.1.** Si no se indica lo contrario, el resultado  $x$  debe ser establecido junto con la incertidumbre expandida  $U$  calculada usando un factor de

cobertura  $k=2$  (o como se describe en la sección 8.3.3). Se recomienda hacerlo del modo siguiente:

"(Resultado):  $(x \pm U)$  (unidades)

[donde] la incertidumbre informada está [una incertidumbre expandida tal y como se define en el Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en metrología, 2ª ed., ISO 1993] calculada usando un factor de cobertura de 2, [lo que da un nivel de confianza de aproximadamente 95 %]"

Los términos entre corchetes [] pueden ser omitidos o abreviados como corresponda. El factor de cobertura debe, por supuesto, ajustarse para mostrar el valor usado realmente.

EJEMPLO:

Nitrógeno total:  $(3,52 \pm 0,14)$  g/100 g \*

\*La incertidumbre informada es una incertidumbre expandida calculada usando un factor de cobertura de 2, lo que da un nivel de confianza de aproximadamente el 95%.

## 9.5. Expresión numérica de los resultados

**9.5.1.** Los valores numéricos del resultado y su incertidumbre no deberían ser dados con un excesivo número de dígitos. Cuando se dan la incertidumbre expandida  $U$  o una incertidumbre estándar  $u$ , rara vez es necesario dar más de dos cifras significativas para la incertidumbre. Los resultados deberían ser redondeados para ser consistentes con una incertidumbre dada.

## 9.6. Intervalos asimétricos

**9.6.1.** En ciertas circunstancias, en particular las relacionadas con incertidumbres en resultados cercanos a cero (Apéndice F) o siguiendo la estimación de Monte Carlo (Anexo E.3), la distribución asociada con el resultado podría ser fuertemente asimétrica. Entonces, podría ser inapropiado citar sólo un valor para la incertidumbre. En su lugar, deberían darse los límites del intervalo de cobertura estimado. La incertidumbre estándar debe proporcionarse si es probable que el resultado y su incertidumbre vayan a ser usados para futuros cálculos.

EJEMPLO:

Pureza: (como fracción de masa) debe ser informada:

Pureza: 0,995 con aproximadamente 95 % intervalo de confianza 0,983 a 1,000 basado en una incertidumbre estándar de 0,005 y 11 grados de libertad

## 9.7. Cumplimiento de los límites

**9.7.1.** El cumplimiento de la reglamentación a menudo requiere demostrar que un mensurando, como la concentración de una sustancia tóxica, está entre unos límites concretos. La incertidumbre de medida tiene claras implicaciones para la interpretación de los resultados analíticos en este contexto. En particular:

- La incertidumbre en el resultado analítico debiera tenerse en cuenta a la hora de evaluar el cumplimiento.
- Los límites pueden haber sido fijados con margen para las incertidumbres de medida.

En toda evaluación deben tenerse en cuenta estos dos factores.

**9.7.2.** En la Guía de EURACHEM [H.24] "Uso de la información de la incertidumbre para la evaluación de la conformidad" se da una orientación detallada de cómo tener en cuenta la incertidumbre a la hora de evaluar el cumplimiento. Los párrafos siguientes resumen los principios de referencia [H.24].

**9.7.3.** Los requerimientos básicos para decidir si aceptar o no el elemento de ensayo son:

- Una especificación que marque los límites permitidos superior y/o inferior de las características (mensurando) objeto de control.
- Una regla de decisión que describa cómo se tendrá en cuenta la incertidumbre de la medida respecto a aceptar o rechazar un producto de acuerdo con su especificación y el resultado de la medida.
- El(los) límite(s) de aceptación o zona de rechazo (es decir, rango de resultados), derivados de la regla de decisión, lo que lleva a la aceptación o rechazo cuando el resultado de la medida está dentro de la zona adecuada.

EJEMPLO:

Una regla de decisión que actualmente es usada ampliamente es que un resultado implica no cumplimiento con el límite superior si el valor medido excede del límite por la incertidumbre expandida. Con esta regla de decisión, sólo el caso (i) en la Figura 1 implicaría no cumplimiento. De un modo similar, para una regla de decisión en la que un resultado cumple sólo si está por debajo del límite establecido por la incertidumbre expandida, sólo el caso (iv) implicaría cumplimiento.

9.7.4. En general las reglas de decisión pueden ser más complicadas que estas. Se puede

encontrar más información sobre este tema en la referencia H.24.

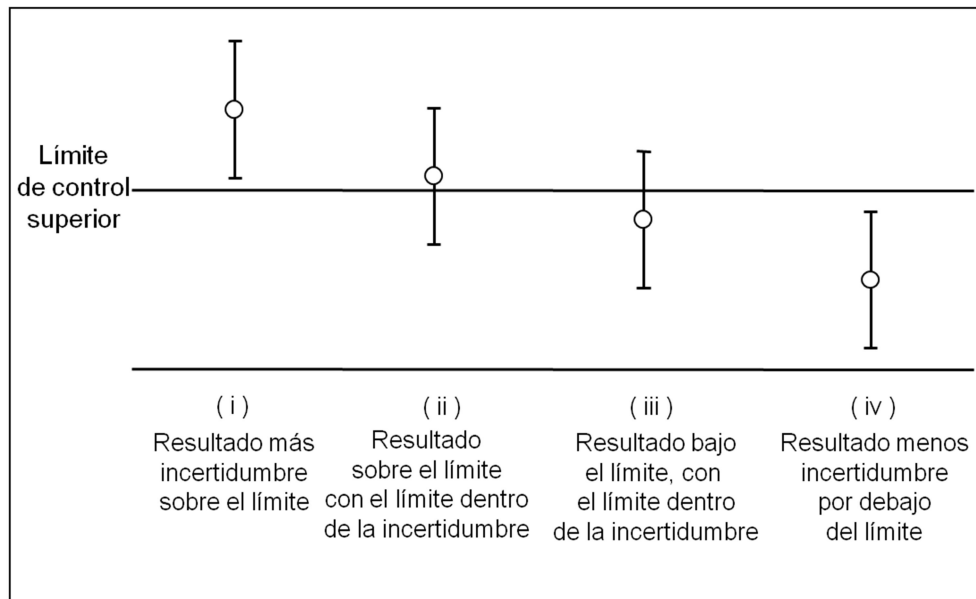


Figura 2: Incertidumbre y límites de cumplimiento

## Apéndice A. Ejemplos

### Introducción

#### Introducción general

Los ejemplos ilustran cómo las técnicas para la evaluación de la incertidumbre, descritas en las secciones 5 – 7, pueden ser aplicadas en algunos análisis químicos típicos. Todos siguen el procedimiento mostrado en el diagrama de flujo (Figura 1 en la página 9). Las fuentes de incertidumbre se identifican y se establecen en un diagrama de causa y efecto (véase el apéndice D). Esto ayuda a evitar el recuento duplicado de las fuentes y también ayuda en la agrupación de componentes cuyo efecto combinado puede ser evaluado. Los ejemplos 1 – 6 ilustran el uso del método de cálculo del Apéndice E.2 para calcular las incertidumbres combinadas de las contribuciones calculadas  $u(y, x_i)$ . \*

Cada uno de los ejemplos 1 – 6 cuenta con un resumen introductorio. Esto proporciona un esbozo del método de análisis, una tabla de las fuentes de la incertidumbre y sus respectivas contribuciones, una comparación gráfica de las diferentes contribuciones y la incertidumbre combinada.

Los ejemplos 1 – 3 y 5 ilustran la evaluación de la incertidumbre mediante la cuantificación de la incertidumbre derivada de cada fuente por separado. Cada uno proporciona un análisis detallado de la incertidumbre asociada a la medición de volúmenes, utilizando material volumétrico de vidrio y masas de pesadas por diferencia. El contenido de detalle es un ejemplo, y no debe ser tomado como una recomendación general con respecto al nivel de detalle requerido o el enfoque adoptado. Para muchos análisis, la incertidumbre asociada con estas operaciones no será significativa y no será necesaria una evaluación tan detallada. Será suficiente utilizar los valores típicos para estas operaciones, teniendo en cuenta debidamente los valores reales de las masas y los volúmenes involucrados.

#### Ejemplo A1

El ejemplo A1 trata del caso sencillo de preparación de un patrón de calibración de

cadmio en  $\text{HNO}_3$  para espectroscopia de absorción atómica (AAS). Su propósito es mostrar cómo evaluar los componentes de la incertidumbre derivada de las operaciones básicas de medición de volumen y masa, y cómo estos componentes se combinan para determinar la incertidumbre general.

#### Ejemplo A2

Este ejemplo se refiere a la preparación de una disolución patrón de hidróxido de sodio (NaOH) normalizada frente al patrón de titulación de ftalato ácido de potasio (KHP). Incluye la evaluación de la incertidumbre en simples mediciones de volumen y masas, como se describe en el Ejemplo A1, pero también examina la incertidumbre asociada a la determinación volumétrica.

#### Ejemplo A3

El Ejemplo A3 amplía el Ejemplo A2 incluyendo la titulación de HCl frente a la disolución de NaOH preparada.

#### Ejemplo A4

Ilustra el uso de datos de validación interna, tal como se describe en la sección 7.7., y muestra cómo se pueden utilizar los datos para evaluar la incertidumbre derivada del efecto combinado de una serie de fuentes. También muestra la forma de evaluar la incertidumbre asociada al sesgo del método.

#### Ejemplo A5

Muestra la forma de evaluar la incertidumbre en los resultados obtenidos con un método "empírico" o normalizado para medir la cantidad de metales pesados lixiviados de cerámica utilizando un procedimiento definido, tal como se describe en las secciones 7.2. - 7.9. Su propósito es mostrar cómo, a falta de los datos de estudios colaborativos, o los resultados de pruebas de robustez, es necesario tener en cuenta la incertidumbre que se deriva de la serie de parámetros (por ejemplo, la temperatura, el tiempo de tratamiento y la concentración del ácido) considerados en la definición del método.

\* La sección 8.2.2 explica la teoría de las contribuciones calculadas  $u(y, x_i)$



Este proceso se simplifica considerablemente cuando se dispone de datos de estudios colaborativos, como se muestra en el siguiente ejemplo.

### **Ejemplo A6**

El sexto ejemplo se basa en la incertidumbre estimada en la determinación de fibra bruta. Dado que el analito se define sólo en los términos del método normalizado, el método se define operacionalmente o de manera empírica. En este caso se dispone de datos de estudios colaborativos, controles de calidad internos y los datos del estudio, lo que permite el enfoque descrito en el apartado 7.6. Los estudios internos verifican que el método funciona como se esperaba sobre la base del estudio colaborativo. El ejemplo muestra cómo el uso de los datos de estudios colaborativos, respaldados por controles

internos de desempeño del método, puede reducir sustancialmente el número de diferentes contribuciones necesarias para formar una estimación de la incertidumbre en estas circunstancias.

### **Ejemplo A7**

Proporciona una descripción detallada de la evaluación de la incertidumbre en la medición del contenido de plomo en una muestra de agua usando dilución isotópica por espectrometría de masas (IDMS). Además de identificar las posibles fuentes de incertidumbre y su cuantificación por medios estadísticos, los ejemplos muestran cómo también es necesario incluir la evaluación de los componentes basados en el criterio descrito en el apartado 7.15. El uso del criterio es un caso especial de evaluación Tipo B como se describe en la Guía ISO [A.2].

## Ejemplo A1: Preparación de un patrón de calibración

### Resumen

#### Objetivo

El patrón de calibración se prepara a partir de un metal de alta pureza (cadmio) con una concentración de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

#### Procedimiento de medida

La superficie del metal de alta pureza se limpia para eliminar cualquier contaminación de óxido. Después, el metal se pesa y se disuelve en ácido nítrico, en un matraz aforado. Las etapas del procedimiento se muestran en el siguiente diagrama de flujo.

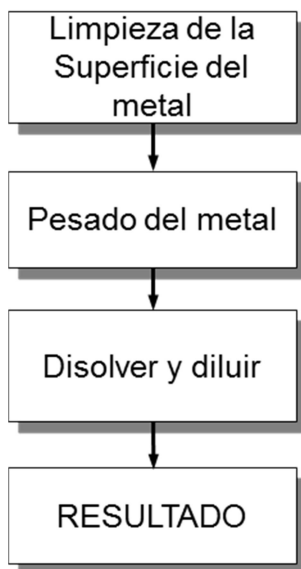


Figura A1. 1: Preparación del patrón de cadmio

#### Mensurando

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg L}^{-1}]$$

donde

$c_{Cd}$  concentración del patrón de calibración [mg L<sup>-1</sup>]

1000 factor de conversión [mL] a [L]

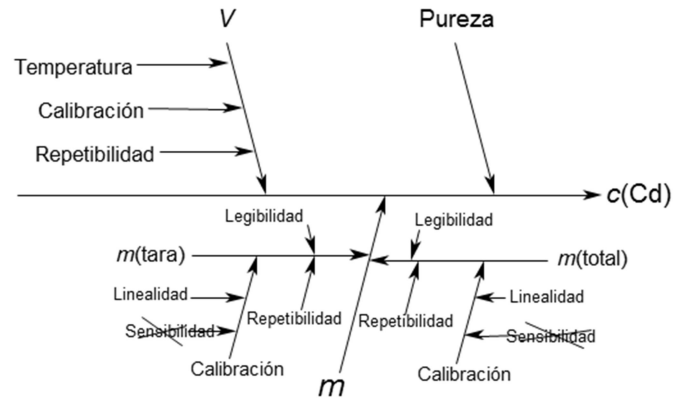
$m$  masa del material de alta pureza [mg]

$P$  pureza del metal dada como fracción en masa

$V$  volumen del líquido del patrón de calibración [mL]

#### Identificación de las fuentes de incertidumbre:

Las fuentes de incertidumbre relevantes se muestran en el siguiente diagrama de causa y efecto:



#### Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

Los valores y sus incertidumbres se muestran en la tabla a continuación.

#### Incertidumbre estándar combinada

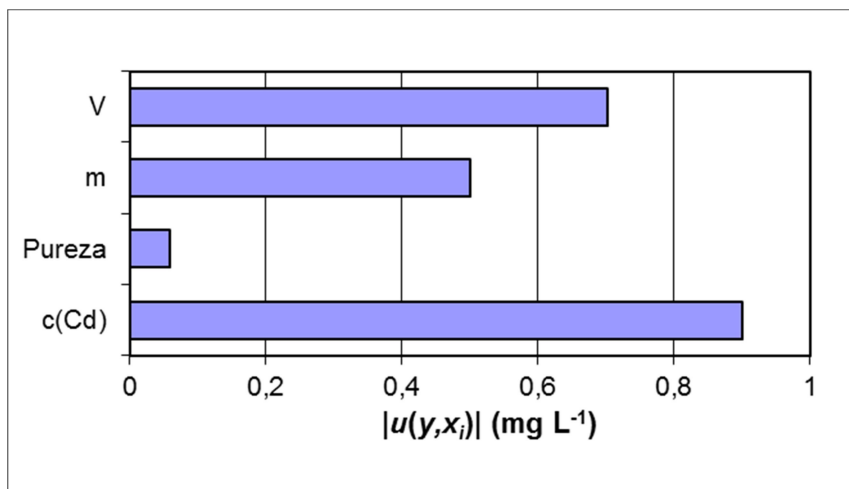
La incertidumbre estándar combinada asociada a la preparación de 1002,7 mg L<sup>-1</sup> de patrón de calibración de cadmio es 0,9 mg L<sup>-1</sup>.

Las diferentes contribuciones se muestran esquemáticamente en la Figura A1.2.

**Tabla A1.1: Valores e incertidumbres**

	Descripción	Valor	Incertidumbre estándar	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$P$	Pureza del metal	0,9999	0,000058	0,000058
$m$	Masa del metal	100,28 mg	0,05 mg	0,0005
$V$	Volumen del matraz	100,0 mL	0,07 mL	0,0007
$c_{Cd}$	Concentración del patrón de calibración	1002,7 mg L <sup>-1</sup>	0,9 mg L <sup>-1</sup>	0,0009

**Figura A1.2: Contribuciones a la incertidumbre en la preparación de patrón de cadmio**



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  se toman de la Tabla A1.3

## Ejemplo A1: Preparación de un patrón de calibración. Análisis detallado

### A1.1 Introducción

Este primer ejemplo describe la preparación de un patrón de calibración para espectroscopia de absorción atómica (AAS) a partir del metal correspondiente de alta pureza (en este ejemplo  $\approx 1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd en  $\text{HNO}_3$  diluido). A pesar de que el ejemplo no representa una medición analítica completa, el uso de patrones de calibración es parte de casi cada determinación, porque las mediciones analíticas rutinarias actuales son mediciones relativas, que requiere un patrón de referencia para proporcionar trazabilidad al SI.

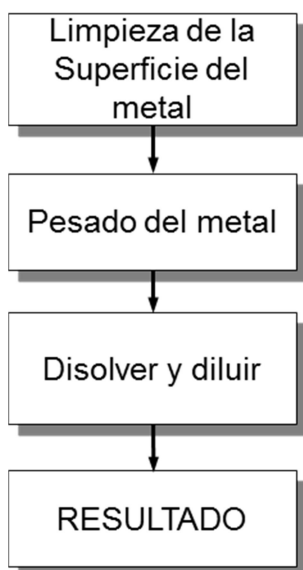
### A1.2 Paso 1: Especificación

El objetivo de este primer paso es escribir una definición clara de qué es lo que se está midiendo. Esta especificación incluye una descripción de la preparación del patrón de calibración y la relación matemática entre la magnitud sujeta a medición y los parámetros de los que depende.

#### Procedimiento

La información específica sobre cómo preparar un patrón de calibración se da normalmente en un procedimiento normalizado de trabajo (PNT). La preparación consiste en las siguientes etapas:

**Figura A1.3: Preparación del patrón de cadmio**



Las etapas independientes son:

- i) La superficie del metal de alta pureza se trata con una mezcla de ácido para eliminar cualquier contaminación de óxido. El método de limpieza es proporcionado por el fabricante del metal, y es necesario llevarlo a cabo para obtener la pureza indicada en el certificado.
- ii) El matraz aforado (100 ml) se pesa sin y con el metal purificado en el interior. Se usa una balanza con una resolución de 0,01 mg.
- iii) Se agregan al matraz 1 ml de ácido nítrico (65 g/100 g) y 3 ml de agua desionizada para disolver el cadmio (aproximadamente 100 mg, pesados exactamente). Después el matraz se llena con agua desionizada hasta el enrase, y se mezcla invirtiendo el matraz al menos treinta veces.

#### Cálculo:

La magnitud sometida a medición en este ejemplo es la concentración de la disolución del patrón de calibración, que depende de la pesada del metal de alta pureza (Cd), de su pureza y del volumen del líquido en el que se disuelve. La concentración está dada por

$$c_{\text{Cd}} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg L}^{-1}$$

donde

$c_{\text{Cd}}$  concentración del patrón de calibración [ $\text{mg L}^{-1}$ ]

1000 factor de conversión [mL] a [L]

$m$  masa del metal de alta pureza [mg]

$P$  pureza del metal expresada en fracción de masa

$V$  volumen del líquido del patrón de calibración [mL]

### A1.3 Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre

El objetivo de este segundo paso es enumerar todas las fuentes de incertidumbre para cada uno de los parámetros que afectan el valor del mensurando.

Pureza

La pureza del metal (Cd) aparece en el certificado del proveedor como  $(99,99 \pm 0,01) \%$ . P es, por lo tanto,  $0,9999 \pm 0,0001$ . Estos valores dependen de la eficacia de la limpieza de la superficie del metal de alta pureza. Si se sigue estrictamente el procedimiento del fabricante, no debe considerarse ninguna incertidumbre adicional debida a la contaminación de la superficie por óxido además del valor dado en el certificado.

Masa m

La segunda etapa de la preparación implica pesar el material de alta pureza. Se va a preparar una cantidad de 100 mL de disolución de cadmio de concentración  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

La masa correspondiente de cadmio se determina mediante el peso neto, obteniéndose  $m = 0,10028 \text{ g}$ .

La documentación del fabricante identifica tres fuentes de incertidumbre para el peso neto: la repetibilidad, la resolución digital de la balanza y la contribución debida a la incertidumbre en la función de calibración de la escala. Esta función de calibración tiene dos fuentes de incertidumbre potenciales identificadas como la sensibilidad de la balanza y su linealidad. La sensibilidad puede despreciarse porque la masa se da por diferencia en la misma balanza en un rango muy estrecho.

NOTA: No se considera corrección por empuje porque todos los resultados de pesaje se declaran bajo convenio para el peso en aire [H.33] y las densidades de Cd y el acero son similares. Referenciado en la Nota 1 en el Apéndice G. Las incertidumbres restantes son demasiado pequeñas para tenerse en cuenta.

Volumen V

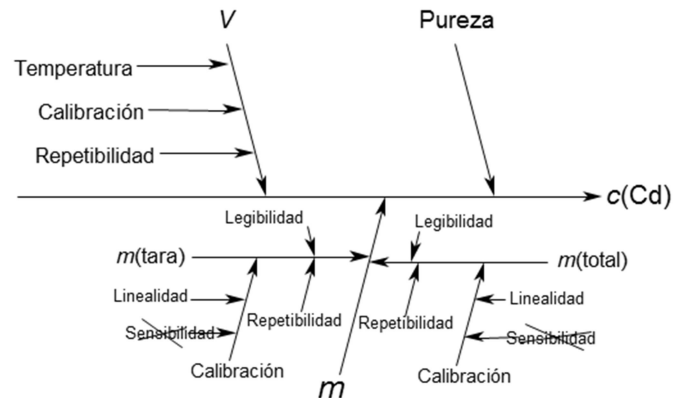
El volumen de la disolución preparada en el matraz aforado está sujeto a tres fuentes de incertidumbre principales:

- La incertidumbre de volumen interno certificado del matraz.
- Variación en el llenado del matraz hasta el enrase.
- La temperatura del matraz y la de la disolución, distintas a la temperatura a la que fue calibrado el volumen del matraz.

Los diferentes efectos y sus influencias se muestran como un diagrama de causa y efecto en

la figura A1.4 (véase Apéndice D para consultar la descripción).

**Figura A1.4: Incertidumbres en la preparación del estándar de Cd**



**A1.4 Paso 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

En el paso 3, el tamaño de cada una de las fuentes potenciales de incertidumbre identificadas es, o bien medido directamente utilizando los resultados experimentales anteriores, o bien derivado de un análisis teórico.

Pureza

La pureza del cadmio figura en el certificado como  $0,9999 \pm 0,0001$ . Debido a que no hay información adicional sobre el valor de la incertidumbre, se asume una distribución rectangular. Para obtener la incertidumbre estándar  $u(P)$  el valor de 0,0001 tiene que ser dividido por  $\sqrt{3}$  (véase el Apéndice E1.1)

$$u(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

Masa m

La incertidumbre asociada a la masa del cadmio se calcula utilizando los datos del certificado de calibración y las recomendaciones del fabricante sobre la estimación de la incertidumbre, como 0,05 mg. Esta estimación tiene en cuenta las tres contribuciones señaladas anteriormente (sección A1.3).

NOTA: El cálculo detallado de la incertidumbre de masa puede ser muy complicado, y es importante mencionar la bibliografía del fabricante donde las incertidumbres de masas son dominantes. En este ejemplo, los cálculos se han omitido para mayor claridad.

Volumen V

El volumen tiene tres grandes influencias; calibración, repetibilidad y efectos de la temperatura.

i) Calibración: El fabricante menciona un volumen del matraz de 100 ml ± 0,1 ml medido a una temperatura de 20 °C. El valor de la incertidumbre se da sin un nivel de confianza o información sobre su distribución, por lo que será necesaria una aproximación. En este caso, la incertidumbre estándar se calcula suponiendo una distribución triangular.

$$\frac{0,1 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0,04 \text{ mL}$$

NOTA: Se elige una distribución triangular, ya que en un proceso productivo eficaz, el valor nominal es más probable que los extremos. La distribución resultante está mejor representada por una distribución triangular que por una rectangular.

ii) *Repetibilidad*: La incertidumbre debida a las variaciones en el llenado puede estimarse a partir de un experimento de repetibilidad en un ejemplo típico del matraz utilizado. En una serie de diez experimentos de llenado y pesaje en un matraz representativo de 100 ml se obtuvo una desviación estándar de 0,02 ml. Esto puede ser utilizado directamente como una incertidumbre estándar.

iii) *Temperatura*: De acuerdo con el fabricante, el matraz se ha calibrado a una temperatura de 20 °C, mientras que la temperatura de laboratorio varía en el margen de ± 4 °C. La incertidumbre de este efecto puede calcularse a partir de la estimación del rango de temperatura y del coeficiente de expansión del volumen. La expansión de volumen del líquido es considerablemente más grande que la del

matraz, por lo que sólo necesita ser considerado el primero. El coeficiente de expansión de volumen de agua es  $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , que conduce a una variación de volumen de

$$\pm (100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar se calcula utilizando la hipótesis de una distribución rectangular para la variación de la temperatura, es decir

$$\frac{0,084 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ mL}$$

La tres contribuciones se combinan para dar la incertidumbre estándar  $u(V)$  del volumen V

$$u(V) = \sqrt{0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ mL}$$

**A1.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada**

$c_{Cd}$  viene dada por

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg L}^{-1}]$$

Los valores intermedios, sus incertidumbres estándar y sus incertidumbres estándar relativas se resumen en la Tabla A1.2.

Usando estos valores, la concentración del patrón de calibración es

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100,28 \times 0,9999}{100,0} = 1002,7 \text{ mg L}^{-1}$$

Para este producto, las incertidumbres asociadas a cada componente se combinan de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} &= \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} \\ &= 0,0009 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_c(c_{Cd}) &= c_{Cd} \times 0,0009 = 1002,7 \text{ mg L}^{-1} \times 0,0009 \\ &= 0,9 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

Para derivar la incertidumbre estándar combinada ( $u_c(c_{Cd})$ ) es preferible utilizar el método de la hoja de cálculo dada en el Apéndice E, ya que este se puede utilizar incluso para expresiones complejas. La hoja de cálculo completa se muestra en la

**Tabla A1.2: Valores e Incertidumbres**

Descripción	Valor x	$u(x)$	$u(x)/x$
Pureza del metal P	0,9999	0,000058	0,000058
Masa del metal m (mg)	100,28	0,05 mg	0,0005
Volumen del matraz V (mL)	100,0	0,07 mL	0,0007

Tabla A1.3. Los valores de los parámetros se introducen en la segunda fila de C2 a E2. Sus incertidumbres estándar se encuentran en la fila de abajo (C3-E3). La hoja de cálculo copia los valores de C2-E2 en la segunda columna de B5 a B7. El resultado ( $c(Cd)$ ), con estos valores, se da en B9. La celda C5 muestra el valor de P de C2, más su incertidumbre dada en C3. El resultado del cálculo utilizando los valores de C5-C7 se da en C9. Las columnas D y E siguen un procedimiento similar. Los valores que se muestran en la fila 10 (C10-E10) son la diferencia de la fila (C9-E9) menos el valor dado en la B9. En la fila 11 (C11-E11) los valores de la fila 10 (C10-E10) se elevan al cuadrado y se suman para dar el valor mostrado

en la B11. B13 da la incertidumbre estándar combinada, que es la raíz cuadrada de B11.

Las contribuciones de los diferentes parámetros se muestran en la Figura A1.5. La contribución de la incertidumbre sobre el volumen del matraz es la más grande y la del proceso de pesada es similar. La incertidumbre en la pureza del cadmio no tiene prácticamente ninguna influencia sobre la incertidumbre general.

La incertidumbre expandida  $U(c_{Cd})$  se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada con un factor de cobertura de 2, dando

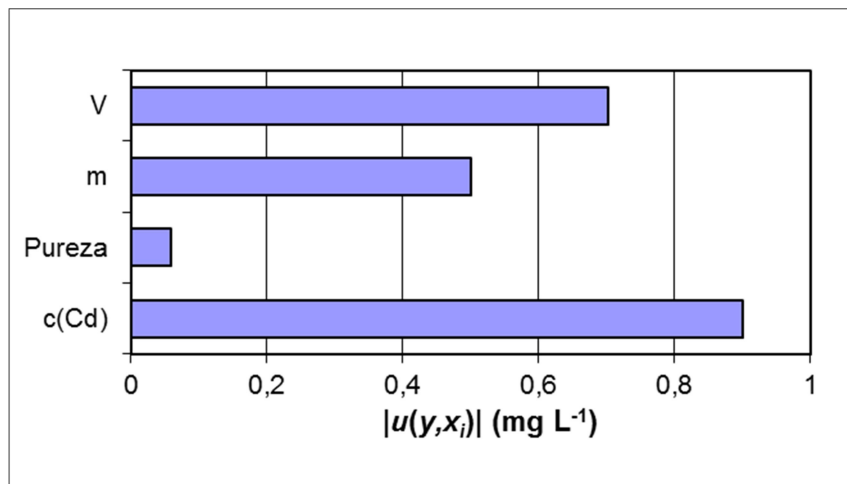
$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0,9 \text{ mg l}^{-1} = 1,8 \text{ mg L}^{-1}$$

**Tabla A1.3: Hoja de cálculo para la incertidumbre**

	A	B	C	D	E
1			P	m	V
2		Valor	0,9999	100,28	100,00
3		Incertidumbre	0,000058	0,05	0,07
4					
5	P	0,9999	0,999958	0,9999	0,9999
6	m	100,28	100,28	100,33	100,28
7	V	100,0	100,00	100,00	100,07
8					
9	c(Cd)	1002,69972	1002,75788	1003,19966	1001,99832
10	$u(y, x_i)^*$		0,05816	0,49995	-0,70140
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0,74529	0,00338	0,24995	0,49196
12					
13	$u(c(Cd))$	0,9			

\* El signo de la diferencia se ha mantenido

**Figura A1.5: Contribuciones a la incertidumbre en la preparación del patrón de cadmio**



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  se han sacado de la Tabla A1.3

## Ejemplo A2: Solución Normalizada de Hidróxido de Sodio

### Resumen

#### Objetivo

Una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) se normaliza frente al patrón volumétrico de ftalato ácido de potasio (KHP).

#### Procedimiento de medida

El patrón volumétrico (KHP) se seca y se pesa. Después de preparar la solución de NaOH, se disuelve la muestra de patrón volumétrico (KHP) y luego se valora usando la solución de NaOH. Las etapas del procedimiento se muestran en el diagrama de flujo de la Figura A2.1.

#### Mensurando:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

donde

$c_{\text{NaOH}}$  concentración de la solución de NaOH [mol L<sup>-1</sup>]

1000 factor de conversión [mL] a [L]

$m_{\text{KHP}}$  masa del patrón volumétrico KHP [g]

$P_{\text{KHP}}$  pureza del patrón volumétrico dada como fracción de masa

$M_{\text{KHP}}$  masa molar of KHP [g mol<sup>-1</sup>]

$V_{\text{T}}$  volumen de valoración de la disolución de NaOH [mL]

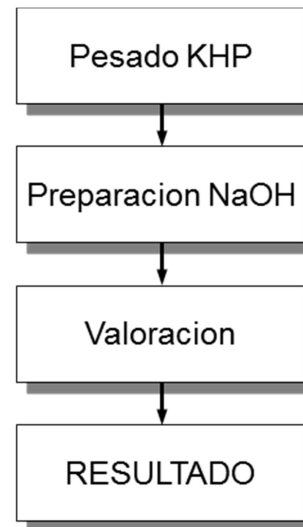


Figura A2.1: Normalización de NaOH

#### Identificación de las fuentes de incertidumbre:

Las fuentes de incertidumbre relevantes se muestran en el diagrama de causa y efecto de la Figura A2.2.

#### Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

Las diferentes contribuciones a la incertidumbre se dan en la Tabla A2.1, y se muestran esquemáticamente en la Figura A2.3. La incertidumbre estándar combinada para una disolución de 0,10214 mol L<sup>-1</sup> NaOH es 0,00010 mol L<sup>-1</sup>

Tabla A2.1: Valores e incertidumbres en la normalización de NaOH

	Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$rep$	Repetibilidad	1,0	0,0005	0,0005
$m_{\text{KHP}}$	Masa de KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{\text{KHP}}$	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
$M_{\text{KHP}}$	Masa molar de KHP	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{\text{T}}$	Volumen de NaOH por valoración de KHP	18,64 mL	0,013 mL	0,0007
$c_{\text{NaOH}}$	Solución NaOH	0,10214 mol L <sup>-1</sup>	0,00010 mol L <sup>-1</sup>	0,00097



Figura A2.2: Diagrama de causa y efecto para la valoración

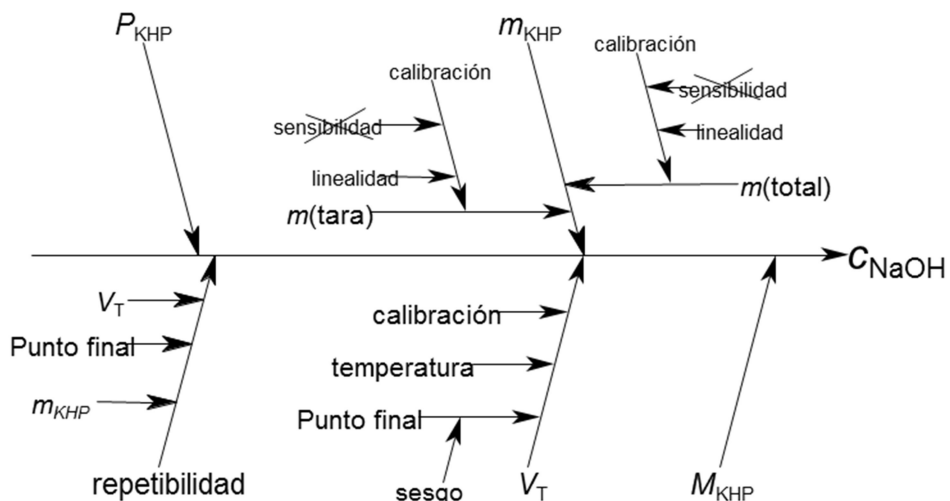
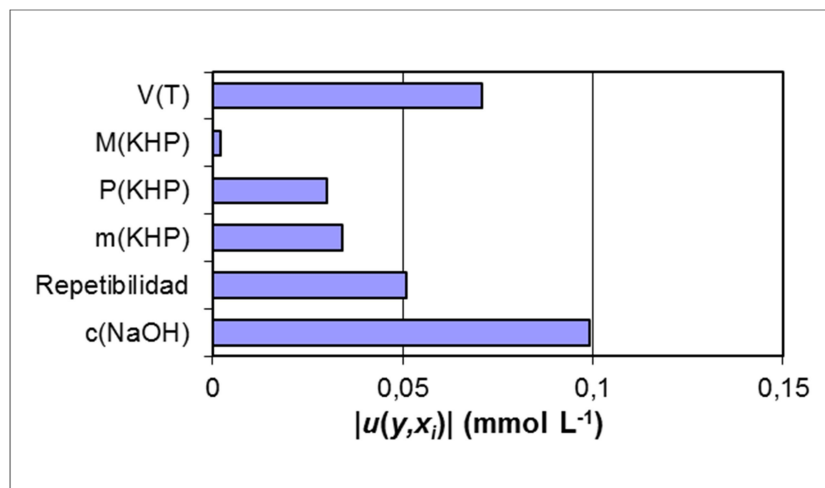


Figura A2.3: Contribuciones a la determinación de la incertidumbre



Los valores  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  han sido tomados de la Tabla A2.3

## Ejemplo A2: Solución normalizada de hidróxido de sodio. Análisis detallado

### A2.1 Introducción

Este segundo ejemplo describe un experimento para determinar la concentración de una disolución de hidróxido de sodio (NaOH). El NaOH se valora frente al patrón volumétrico de ftalato ácido de potasio (KHP). Se supone que la concentración de NaOH es del orden de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . El punto final de la valoración se determina por un sistema de valoración automático usando un electrodo combinado de pH para medir la forma de la curva de pH. La composición funcional del patrón volumétrico de ftalato ácido de potasio (KHP), que es el número de protones libres en relación con el número total de moléculas, proporciona la trazabilidad de la concentración de la solución de NaOH al SI.

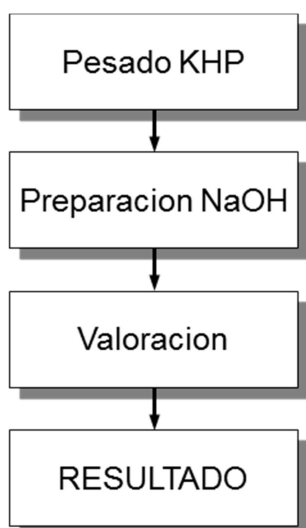
### A2.2 Paso 1: Especificación

El objetivo de la primera etapa es describir el procedimiento de medición. Esta descripción consiste en una lista de los pasos de medición y una definición matemática de la magnitud sometida a medición y los parámetros de los que depende.

*Procedimiento:*

El procedimiento de medida para normalizar la disolución de NaOH tiene las siguientes etapas.

**Figura A2.4: Normalización de una disolución de hidróxido de sodio**



Las etapas separadas son:

i) El patrón primario de ftalato ácido de potasio (KHP) se seca de acuerdo con las instrucciones del proveedor. Las

instrucciones se dan en el certificado del proveedor, que también indica la pureza del patrón volumétrico y su incertidumbre. Un volumen de valoración de aproximadamente 19 ml, de una disolución de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH, supone pesar una cantidad lo más cercana posible a

$$\frac{204,2212 \times 0,1 \times 19}{1000 \times 1,0} = 0,388 \text{ g}$$

La pesada se lleva a cabo en una balanza con último dígito de 0,1 mg.

- ii) Se prepara una disolución de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sodio. Con el fin de preparar 1 L de disolución, es necesario para pesar  $\approx 4 \text{ g}$  de NaOH. Sin embargo, puesto que la concentración de la solución de NaOH se determinará mediante ensayo frente al patrón primario KHP, y no por cálculo directo, no se requiere información sobre las fuentes de incertidumbre relacionadas con el peso molecular o la masa de NaOH tomada.
- iii) La cantidad pesada del patrón volumétrico KHP se disuelve con  $\approx 50 \text{ mL}$  de agua desionizada y luego se valora usando la disolución de NaOH. Un sistema de valoración automático controlará la adición de NaOH y registrará la curva de pH. También determinará el punto final de la valoración a partir de la forma de la curva registrada.

*Cálculos:*

La magnitud sometida a medición es la concentración de la disolución de NaOH, que depende de la masa de KHP, su pureza, su peso molecular y el volumen de NaOH en el punto final de la valoración

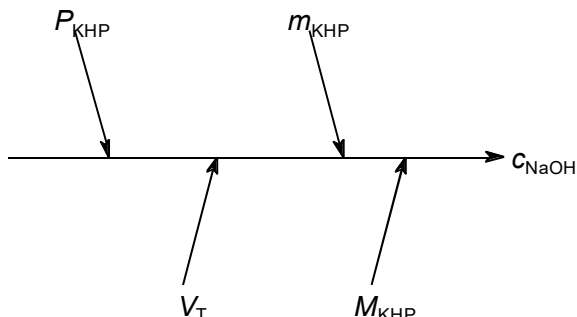
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

donde

- $c_{\text{NaOH}}$  concentración de la disolución NaOH  $[\text{mol L}^{-1}]$   
 1000 factor de conversión de [mL] a [L]  
 $m_{\text{KHP}}$  masa del patrón volumétrico KHP [g]  
 $P_{\text{KHP}}$  pureza del patrón volumétrico dada como fracción de masa

$M_{KHP}$  masa molar de KHP [ $\text{g mol}^{-1}$ ]  
 $V_T$  volumen de valoración de la disolución de NaOH [mL]

**A2.3 Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre**



**Figura A2.5: Primer paso de la creación de un diagrama de causa y efecto**

El objetivo de este paso es identificar las principales fuentes de incertidumbre y de entender su efecto sobre la magnitud sometida a estudio y su incertidumbre. Es el paso más difícil en la evaluación de la incertidumbre de las mediciones analíticas, porque hay riesgo de olvidar las fuentes por un lado y por otro de contabilizarlas doblemente. El uso de un diagrama de causa y efecto (Anexo D) es una manera de ayudar a prevenir que esto ocurra. El primer paso en la preparación del diagrama es dibujar los cuatro parámetros de la ecuación de la magnitud sometida a estudio como las ramas principales.

Después, se considera cada etapa del método y se añade cualquier magnitud de influencia adicional como un factor en el diagrama de trabajo, hacia el

exterior desde el efecto principal. Esto se lleva a cabo para cada rama hasta que los efectos se convierten en lo suficientemente remotos, es decir, hasta que los efectos sobre el resultado son insignificantes.

Masa  $m_{KHP}$

Se pesan aproximadamente 388 mg de KHP para normalizar la disolución de NaOH. El procedimiento de pesaje es pesado por diferencia. Esto significa hay que dibujar una rama para la determinación de la tara ( $m_{tara}$ ) y otra rama para el peso bruto ( $m_{bruto}$ ) en el diagrama de causa y efecto. Cada uno de las dos pesadas está sujeta a variabilidad entre series y la incertidumbre de la calibración de la balanza. La calibración en sí tiene dos posibles fuentes de incertidumbre: la sensibilidad y la linealidad de la función de calibración. Si la pesada se realiza en la misma escala y en un pequeño rango de peso, entonces se puede despreciar la contribución de sensibilidad.

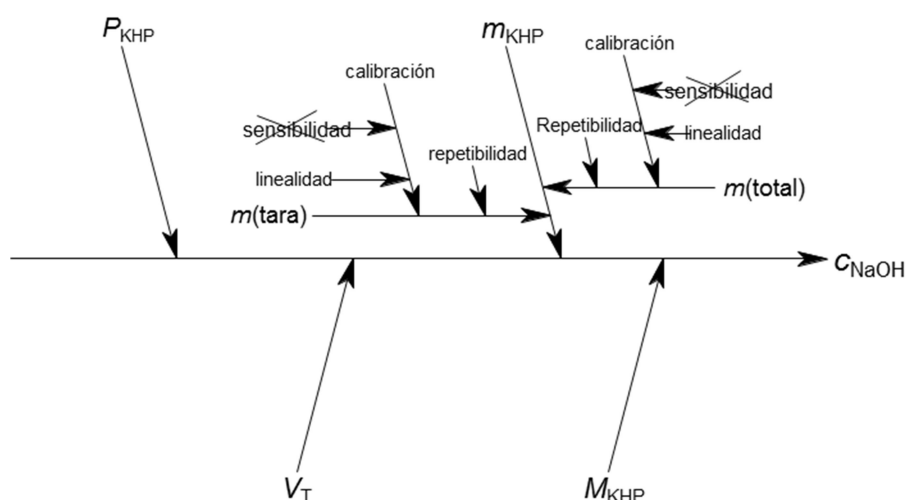
Todas estas fuentes de incertidumbre se añaden en el diagrama de causa y efecto (véase la figura A2.6).

Pureza  $P_{KHP}$

Se indica la pureza de KHP en el catálogo del proveedor, y está dentro de los límites del 99,95% y el 100,05%. Por lo tanto,  $P_{KHP}$  es  $1,0000 \pm 0,0005$ . Si el proceso de secado se realizó de acuerdo a las especificaciones del proveedor no hay fuentes de incertidumbre adicionales.

Masa molar  $M_{KHP}$

El ftalato ácido de potasio (KHP) tiene la fórmula



**Figura A2.6: Diagrama de causa y efecto con las fuentes de incertidumbre añadidas para el proceso de pesada**

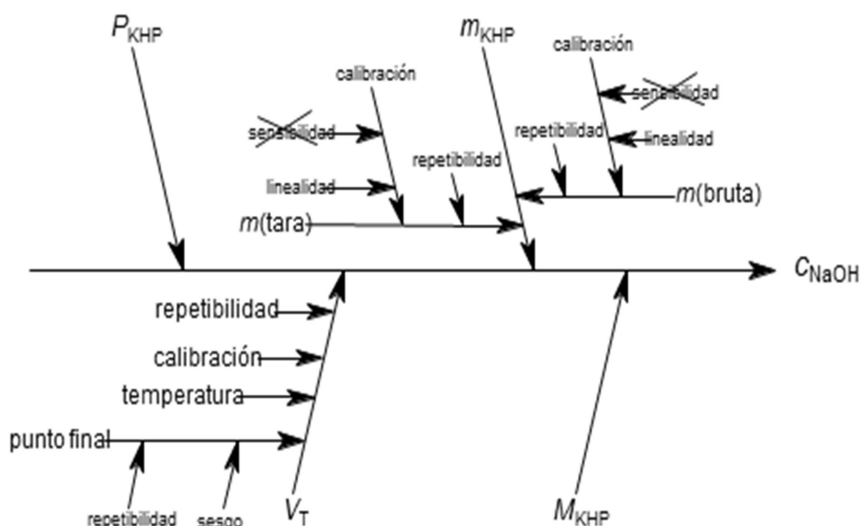


Figura A2.7: Diagrama de causa y efecto (todas las fuentes)

empírica



La incertidumbre en la masa molar del compuesto se puede determinar mediante la combinación de la incertidumbre en los pesos atómicos de sus elementos constitutivos. Una tabla de pesos atómicos, incluyendo las estimaciones de la incertidumbre, se publica cada dos años por la IUPAC en la Revista de Química Pura y Aplicada. La masa molar se puede calcular directamente a partir de éstos; el diagrama de causa y efecto (Figura A2.7) omite las masas atómicas individuales para mayor claridad.

#### Volumen $V_T$

La valoración se realiza utilizando una bureta automática (unidad intercambiable) de 20 ml. El volumen de NaOH dispensado por la bureta automática está sometido a las mismas tres fuentes de incertidumbre, como el llenado del matraz aforado en el ejemplo anterior. Estas fuentes de incertidumbre son: la repetibilidad del volumen suministrado, la incertidumbre de la calibración de dicho volumen y la incertidumbre resultante de la diferencia entre la temperatura en el laboratorio y la temperatura de la calibración de la bureta de émbolo. Además, existe la aportación de la detección del punto final, que tiene dos fuentes de incertidumbre.

1. La repetibilidad del punto final detectado, que es independiente de la repetibilidad del volumen suministrado.
2. La posibilidad de una diferencia sistemática (sesgo) entre el punto final determinado y el

punto de equivalencia, debido a la absorción de carbonato durante la valoración y la inexactitud en la evaluación matemática del punto final a partir de la curva de valoración.

Estos elementos se incluyen en el diagrama de causa y efecto que se muestra en la Figura A2.7.

#### A2.4 Paso 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

En el paso 3, se cuantifica la incertidumbre de cada fuente identificada en el paso 2, y luego se convierte en incertidumbre estándar. Todos los experimentos siempre incluyen al menos la repetibilidad de la dispensación del volumen de la bureta automática, y la repetibilidad de la operación de pesada. Por lo tanto, es razonable combinar todas las aportaciones de repetibilidad en una aportación para el experimento global y utilizar los valores a partir de la validación del método para cuantificar su tamaño, lo que lleva al diagrama de causa y efecto visto en la Figura A2.8.

La validación del método muestra una repetibilidad para el experimento de valoración del 0,05%. Este valor se puede utilizar directamente para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada.

#### Masa $m_{KHP}$

Las masas relevantes son:

KHP con recipiente:	60,5450 g (observado)
KHP sin recipiente:	60,1562 g (observado)
KHP	0,3888 g (calculado)

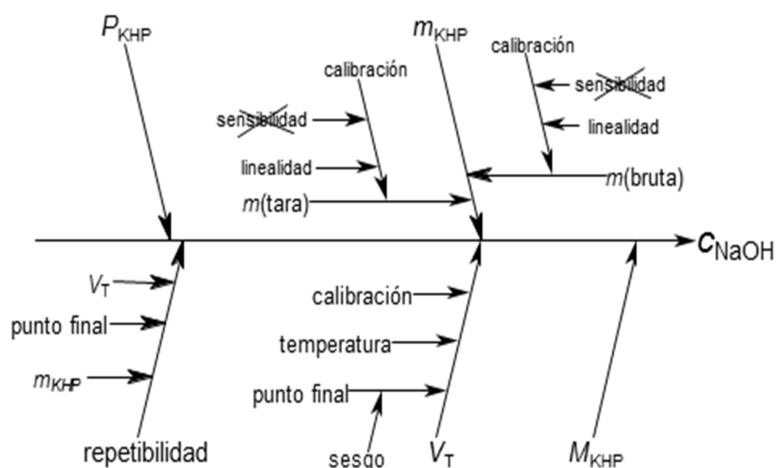


Figure A2.8: Diagrama de causa y efecto (repetibilidades combinadas)

Debido al término de repetibilidad combinado identificado anteriormente, no es necesario tener en cuenta la repetibilidad de la pesada. Cualquier desviación sistemática en la escala también se desestima. Por tanto, la incertidumbre procede únicamente de la incertidumbre de la linealidad de la balanza.

**Linealidad:** El certificado de calibración determina una incertidumbre de  $\pm 0,15$  mg para la linealidad de la balanza. Este valor es la máxima diferencia entre la masa real del recipiente y la lectura de la escala. La evaluación de la incertidumbre del fabricante de la balanza recomienda el uso de una distribución rectangular para convertir la contribución a la incertidumbre de la linealidad a una incertidumbre estándar.

La contribución de la linealidad de la balanza en consecuencia es

$$\frac{0,15 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0,09 \text{ mg}$$

Esta contribución tiene que ser contada dos veces, una para la tara y otra vez para el peso bruto, porque cada uno es una observación independiente y los efectos de linealidad no están correlacionados.

Esto da para la incertidumbre estándar  $u(m_{KHP})$  de la masa  $m_{KHP}$ , un valor de

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0,09^2)}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = 0,13 \text{ mg}$$

NOTA 1: No se considera corrección por empuje porque todos los resultados de pesaje se declaran bajo convenio para el peso en aire [H.33]. Las incertidumbres que quedan son demasiado

pequeñas para tenerse en cuenta. Esto está referido en la Nota 1 del Apéndice G.

NOTA 2: Hay otras dificultades cuando se pesa un patrón volumétrico. Una diferencia de temperatura de sólo 1 °C entre el patrón y la balanza provoca una deriva del mismo orden de magnitud como contribución a la repetibilidad. El patrón volumétrico ha sido secado completamente, pero el proceso de pesaje se realiza a una humedad de alrededor del 50% de humedad relativa, por lo que cabe esperar algo de adsorción de humedad.

Pureza  $P_{KHP}$

$P_{KHP}$  es  $1,0000 \pm 0,0005$ . El proveedor no da más información sobre la incertidumbre en el catálogo. Por lo tanto esta incertidumbre se relaciona con una distribución rectangular, por lo que la incertidumbre estándar  $u(P_{KHP})$  será

$$0,0005 / \sqrt{3} = 0,00029.$$

Masa molar  $M_{KHP}$

A partir de la actual tabla de la IUPAC, en el momento de la medición, los pesos atómicos y las incertidumbres de la lista para los elementos constitutivos de KHP ( $C_8H_5O_4K$ ) fueron:

Elemento	Peso atómico	Incertidumbre declarada	Incertidumbre estándar
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Para cada elemento, la incertidumbre estándar se halla por el tratamiento de la incertidumbre citada de la IUPAC para la formación de los límites de

una distribución rectangular. Por lo tanto, la incertidumbre estándar correspondiente se obtiene dividiendo estos valores por  $\sqrt{3}$ .

Las aportaciones de cada elemento por separado a la masa molar, junto con la contribución a la incertidumbre para cada uno, son:

	Cálculo	Resultado	Incertidumbre estándar
C <sub>8</sub>	8×12,0107	96,0856	0,0037
H <sub>5</sub>	5×1,00794	5,0397	0,00020
O <sub>4</sub>	4×15,9994	63,9976	0,00068
K	1×39,0983	39,0983	0,000058

La incertidumbre de cada uno de estos valores se calcula multiplicando la incertidumbre estándar de la tabla anterior por el número de átomos.

Esto da una masa molar para KHP de

$$M_{\text{KHP}} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983 \\ = 204,2212 \text{ g mol}^{-1}$$

Como esta expresión es una suma de valores independientes, la incertidumbre estándar,  $u(M_{\text{KHP}})$ , es una raíz cuadrada sencilla de la suma de los cuadrados de las aportaciones:

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 \\ + 0,000058^2} \\ \Rightarrow u(M_{\text{KHP}}) = 0,0038 \text{ g mol}^{-1}$$

NOTA: Dado que las aportaciones de los elementos a  $M_{\text{KHP}}$  son simplemente la suma de las contribuciones individuales de átomos, puede esperarse, según la regla general de combinación de contribuciones a la incertidumbre, que la incertidumbre para la contribución individual se calcule a partir de la suma de los cuadrados de las aportaciones individuales de átomos, que es, para el carbono,

$$u(M_{\text{C}}) = \sqrt{8 \times 0,00037^2} = 0,001 \text{ g mol}^{-1}.$$

Recordemos, sin embargo, que esta regla sólo se aplica a contribuciones independientes, es decir, las contribuciones de las determinaciones separadas de cada valor. En este caso, el total se obtiene multiplicando un único valor por 8. Obsérvese que las contribuciones de los diferentes elementos son independientes, y por lo tanto, se combinan de la forma habitual.

### Volumen $V_T$

1. Repetibilidad del volumen dispensado: Como en el caso anterior, la repetibilidad ya se ha tenido en cuenta a través de la expresión de repetibilidad combinada para el experimento.
2. *Calibración*: Los límites de exactitud del volumen dispensado se indican por el fabricante con un '± valor'. Para una bureta automática de 20 ml este valor es típicamente ± 0,03 ml. Suponiendo una distribución triangular se obtiene una incertidumbre estándar de  $0,03/\sqrt{6} = 0,012 \text{ ml}$ .

Nota: La Guía ISO (F.2.3.3) recomienda la adopción de una distribución triangular si hay razones para esperar que los valores en el centro son más probables que los que están cerca de los límites del rango. Para material volumétrico de vidrio en los ejemplos A1 y A2, se ha supuesto una distribución triangular (ver el análisis en relación a las incertidumbres de volumen en el ejemplo A1).

3. *Temperatura*: La incertidumbre debida a la pérdida de control de la temperatura se calcula de la misma manera que en el ejemplo anterior, pero esta vez tomando como posible variación de la temperatura ± 3 °C (con un nivel de confianza del 95%). De nuevo, utilizando el coeficiente de expansión de volumen para el agua de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$  da un valor de

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006 \text{ mL}$$

Así, la incertidumbre estándar debido al control incompleto de la temperatura es 0,006 mL.

NOTA: Al tratar con las incertidumbres que surgen por mal de control de factores ambientales, como temperatura, es esencial tener en cuenta la correlación de efectos sobre los diferentes valores intermedios. En este ejemplo, el efecto dominante en la temperatura de la disolución se considera el efecto de las diferencias térmicas de los diferentes solutos, es decir, las disoluciones no se equilibran a temperatura ambiente. Los efectos de la temperatura en cada concentración de la solución, en condiciones estándar de presión y temperatura (STP), no están por tanto correlacionados en este ejemplo y, por lo tanto, se tratan como contribuciones independientes a la incertidumbre.

**Tabla A2.2: Valores e incertidumbres para la valoración**

	Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$rep$	Repetibilidad	1,0	0,0005	0,0005
$m_{KHP}$	Masa de KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
$M_{KHP}$	Masa molar de KHP	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_T$	Volumen de NaOH para valoración de KHP	18,64 mL	0,013 mL	0,0007

4. *Sesgo en la detección del punto final:* La valoración se realiza en presencia de argón para excluir cualquier desviación debida a la absorción de CO<sub>2</sub> en la disolución de valoración. Este planteamiento se basa en el principio de que es mejor evitar cualquier desviación que corregirla después. No existen indicios de que el punto final determinado a partir de la forma de la curva de pH no se corresponda con el punto de equivalencia, ya que un ácido fuerte se valora con una base fuerte. Por lo tanto se asume que la desviación de la detección del punto final y su incertidumbre son despreciables.

$V_T$  resulta ser 18,64 ml y la combinación de las contribuciones restantes a la incertidumbre  $u(v_T)$  del volumen  $V_T$  resulta ser

$$u(V_T) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2}$$

$$\Rightarrow u(V_T) = 0,013 \text{ mL}$$

#### A2.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

$c_{NaOH}$  viene dada por

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol L}^{-1}]$$

Los valores de los parámetros en esta ecuación, sus incertidumbres estándar y sus incertidumbres estándar relativas están recogidos en la Tabla A2.2

Utilizando los valores dados anteriormente:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0}{204,2212 \times 18,64} = 0,10214 \text{ mol L}^{-1}$$

Para un producto (como el anterior) las incertidumbres estándar se utilizan como sigue:

$$\frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

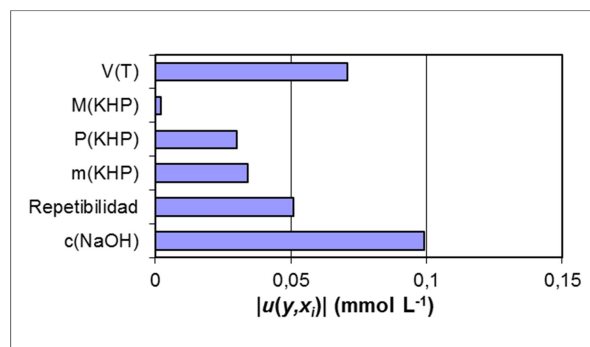
$$\Rightarrow \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{0,0005^2 + 0,00033^2 + 0,00029^2 + 0,000019^2 + 0,0007^2}$$

$$= 0,00097$$

$$\Rightarrow u_c(c_{NaOH}) = c_{NaOH} \times 0,00097 = 0,000099 \text{ mol L}^{-1}$$

Se pueden utilizar hojas de cálculo para simplificar el cálculo anterior de la incertidumbre estándar combinada (véase el Apéndice E.2). En la Tabla A2.3 se muestra la hoja de cálculo rellena con los valores apropiados, que aparece con una explicación adicional.

**Figura A2.9: Contribuciones a la incertidumbre en la normalización de NaOH**



Es ilustrativo analizar las contribuciones relativas de los diferentes parámetros. Las aportaciones se pueden visualizar fácilmente usando un histograma. La Figura A2.9 muestra los valores calculados  $|u(y, x_i)|$  de la Tabla A2.3.

La contribución de la incertidumbre del volumen de la valoración  $V_T$  es sin duda la más grande, seguida por la repetibilidad. El procedimiento de pesada y la pureza del patrón volumétrico muestran el mismo orden de magnitud, mientras que la incertidumbre en la masa molar es de nuevo del orden de magnitud más pequeño.

**A2.6 Paso 5: Reevaluación de los componentes significativos**

La contribución de  $V(T)$  es la más grande. El volumen de NaOH para la valoración de KHP ( $V(T)$ ) en sí se ve afectado por cuatro magnitudes importantes: la repetibilidad del volumen dispensado, la calibración del émbolo de la bureta, la diferencia entre la temperatura de funcionamiento y la temperatura de calibración de la bureta y la repetibilidad de la detección del

punto final. Comprobando el peso de cada contribución, la de la calibración es sin duda la más grande. Por lo tanto, esta contribución debe investigarse más a fondo.

La incertidumbre estándar de la calibración de  $V(T)$  se calcula a partir de los datos facilitados por el fabricante, asumiendo una distribución triangular. La influencia de la elección de la forma de la distribución se muestra en la Tabla A2.4.

De acuerdo con la Guía ISO 4.3.9 Nota 1:

"Para una distribución normal con media  $\mu$  y desviación estándar  $\sigma$ , el intervalo  $\mu \pm 3\sigma$  abarca aproximadamente el 99,73 por ciento de la distribución. Por lo tanto, si los límites superior e inferior  $a_+$  y  $a_-$  están definidos para un límite de 99,73 por ciento en lugar de para un límite de 100 por ciento, y puede suponerse que  $X_i$  sigue una distribución normal aproximadamente, en lugar de estar sin conocimiento específico sobre  $X_i$  [entre los límites], entonces  $u^2(x_i) = a^2/9$ . En comparación, la varianza de una distribución rectangular simétrica de la mitad de la anchura

**Tabla A2.3: Hoja de cálculo de la incertidumbre para la valoración**

	A	B	C	D	E	F	G
1			Rep	m(KHP)	P(KHP)	M(KHP)	V(T)
2		Valor	1,0	0,3888	1,0	204,2212	18,64
3		Incertidumbre	0,0005	0,00013	0,00029	0,0038	0,013
4							
5	rep	1,0	1,0005	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(KHP)	0,3888	0,3888	0,38893	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(KHP)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0
8	M(KHP)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2250	204,2212
9	V(T)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,653
10							
11	c(NaOH)	0,102136	0,102187	0,102170	0,102166	0,102134	0,102065
12	$u(y, x_i)$		0,000051	0,000034	0,000030	-0,000002	-0,000071
13	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	9,72E-9	2,62E-9	1,16E-9	9E-10	4E-12	5,041E-9
14							
15	$u(c(\text{NaOH}))$	0,000099					

Los valores de los parámetros se dan en la segunda fila de C2 a G2. Sus incertidumbres estándar se introducen en la fila de abajo (C3-G3). La hoja de cálculo copia los valores de C2-G2 en la segunda columna de B5 a B9. El resultado (C(NaOH)) utilizando estos valores se da en la B11. C5 muestra el valor de la repetibilidad a partir de C2 más su incertidumbre dada en C3. El resultado del cálculo utilizando los valores C5-C9 se da en C11. Las columnas D y G siguen un procedimiento similar. Los valores que se muestran en la fila 12 (C12-G12) son las diferencias (con signo) de la fila (C11-D11) menos el valor dado en la B11. En la fila 13 (C13-D13), los valores de la fila 12 (C12-G12) están al cuadrado y se suman para dar el valor mostrado en la B13. B15 da la incertidumbre estándar combinada, que es la raíz cuadrada de B13.



## Cuantificación de la Incertidumbre Ejemplo A2: Solución Normalizada de Hidróxido Sódico

$a$  es  $a^2/3$  y la de una distribución triangular simétrica de la mitad de la anchura  $a$  es  $a^2/6$ ... Las magnitudes de las varianzas de las tres distribuciones son sorprendentemente similares en vista de las diferencias de los supuestos en los que se basan"

Así, la elección de la función de distribución de esta magnitud de influencia tiene poco efecto sobre el valor de la incertidumbre estándar combinada ( $u_C(c_{NaOH})$ ) y es adecuado asumir que es triangular.

La incertidumbre expandida  $U(c_{NaOH})$  se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de 2.

$$U(c_{NaOH}) = 0,00010 \times 2 = 0,0002 \text{ mol L}^{-1}$$

Por lo tanto la concentración de la disolución de NaOH es **(0,1021 ± 0,0002) mol L<sup>-1</sup>**.

Tabla A2.4: Efecto de los diferentes supuestos de distribución

Distribución	Factor	$u(V(T;cal))$ (mL)	$u(V(T))$ (mL)	$u_C(c_{NaOH})$ (mol L <sup>-1</sup> )
Rectangular	$\sqrt{3}$	0,017	0,019	0,00011
Triangular	$\sqrt{6}$	0,012	0,015	0,000099
Normal <sup>Nota 1</sup>	$\sqrt{9}$	0,010	0,013	0,000085

Nota 1: El factor  $\sqrt{9}$  deriva del factor 3 de la Nota 1 de la Guía ISO 4.3.9 (véase la página 48 para más detalles).

### Ejemplo A3: Valoración Ácido/Base

**Resumen**

**Objeto**

Se valora una disolución de ácido clorhídrico (HCl) con una cantidad conocida de una disolución de hidróxido sódico (NaOH).

**Procedimiento de medida**

Se valora una disolución de ácido clorhídrico con una disolución de hidróxido sódico (NaOH), que a su vez ha sido valorada con una disolución normalizada de ftalato ácido de potasio (KHP), para determinar su concentración. Las etapas del proceso se muestran en la figura A3.1.

**Mensurando:**

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} [\text{mol L}^{-1}]$$

donde los símbolos se describen en la tabla A3.1 y el valor 1000 que aparece se debe a la conversión de mililitros a litros.

**Identificación de las fuentes de incertidumbre:**

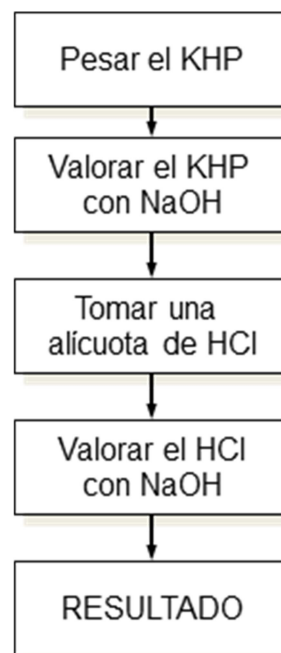
Las fuentes principales de incertidumbres se muestran en la Figura A3.2.

**Cuantificación de las fuentes de incertidumbre**

La incertidumbre final se estima como 0,00016 mol L<sup>-1</sup>. La Tabla A3.1 resume los

valores y sus incertidumbres. La Figura A3.3 muestra estos valores en forma de diagrama.

**Figura A3.1: Procedimiento de Valoración**



**Figura A3.2: Diagrama Causa-Efecto para la valoración ácido-base**

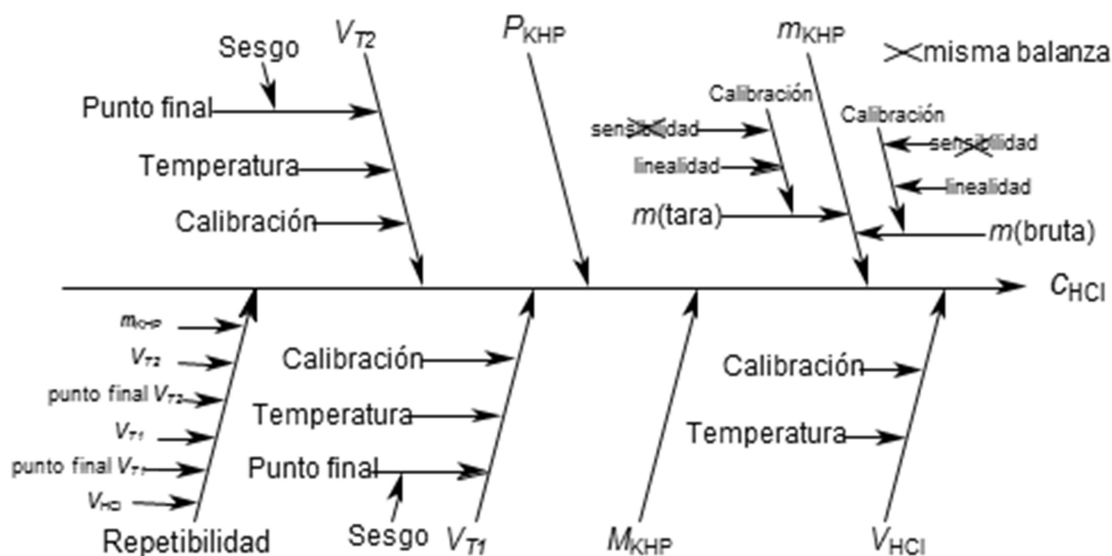
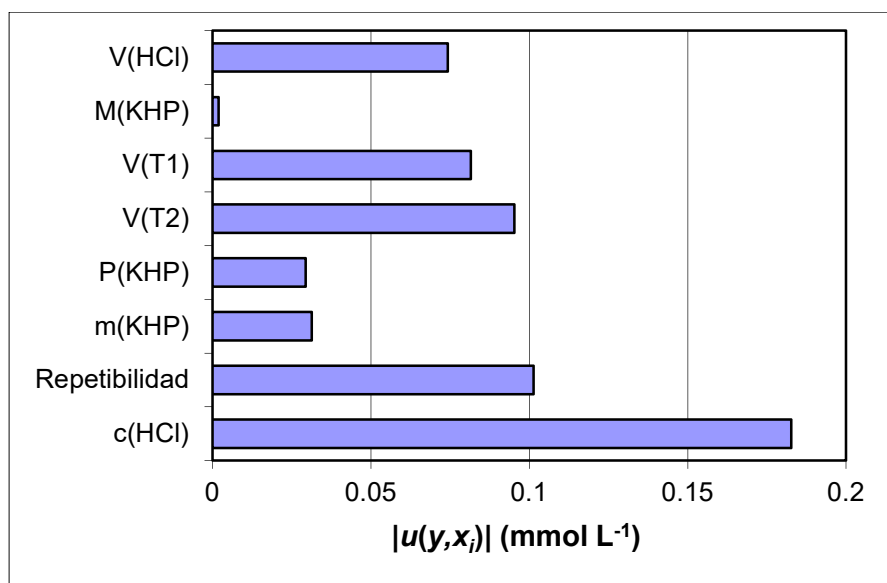


Tabla A3.1: Valores de la valoración ácido-base y sus incertidumbres

	Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$rep$	Repetibilidad	1	0,001	0,001
$m_{KHP}$	Peso del KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureza del KHP	1,0	0,00029	0,00029
$V_{T2}$	Volumen de NaOH para la valoración del HCl	14,89 mL	0,015 mL	0,0010
$V_{T1}$	Volumen de NaOH para la valoración del KHP	18,64 mL	0,016 mL	0,00086
$M_{KHP}$	Masa molar de KHP	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{HCl}$	Alícuota de HCl para la valoración del NaOH	15 mL	0,011 mL	0,00073
$c_{HCl}$	Concentración de la disolución de HCl	0,10139 mol L <sup>-1</sup>	0,00016 mol L <sup>-1</sup>	0,0016

Figura A3.3: Contribuciones de la incertidumbre en la valoración ácido-base



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  están tomados de la Tabla A3.3.

**Ejemplo A3: Valoración ácido/base. Estudio detallado**

**A3.1 Introducción**

Este ejemplo detalla una secuencia de experimentos para determinar la concentración de de una disolución de ácido clorhídrico (HCl). Además, se detallan algunos aspectos especiales de la técnica de valoración. El HCl se valora con una disolución de hidróxido sódico (NaOH), la cual debe haber sido normalizada previamente con ftalato ácido de potasio (KHP). Como en el ejemplo anterior (A2) se asume que la concentración de HCl es conocida y del orden de 0,1 mol L<sup>-1</sup> y el punto final de la valoración se determina mediante un valorador automático usando la curva de pH. Esta evaluación permite determinar la incertidumbre de medida en unidades del Sistema Internacional (SI).

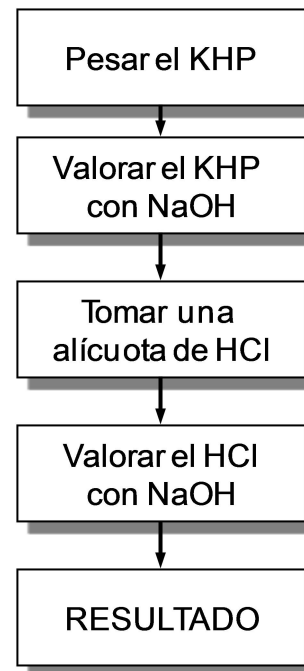
**A3.2 Paso 1: Especificación**

En el primer paso se da una detallada descripción del procedimiento de medida y un listado de los pasos de medida y una declaración matemática del mensurando.

*Procedimiento*

La determinación de la concentración de la disolución de HCl sigue las siguientes etapas (Ver también la Figura A3.4):

- i) El ftalato ácido de potasio (KHP) que es el material de referencia valorante, se seca para asegurar el grado de pureza declarado en el certificado. Se pesan aproximadamente 0,388 g del material seco para obtener un volumen de valoración de 19 mL de NaOH.
- ii) El KHP se disuelve con ≈50 mL de agua desionizada y se valora con la disolución de NaOH. El sistema automático de valoración controla la adición de la disolución de NaOH y registra la curva de pH. El punto final de la valoración se obtiene evaluando la forma de esta curva.
- iii) Se transfieren 15 mL de la disolución de HCl con una pipeta volumétrica. La disolución de HCl se disuelve con agua desionizada hasta obtener ≈50 mL de disolución en el recipiente de valoración.
- iv) Se sigue el mismo procedimiento automático de valoración para medir la disolución de HCl.



**Figura A3.4: Determinación de la concentración de la disolución de HCl**

*Cálculo*

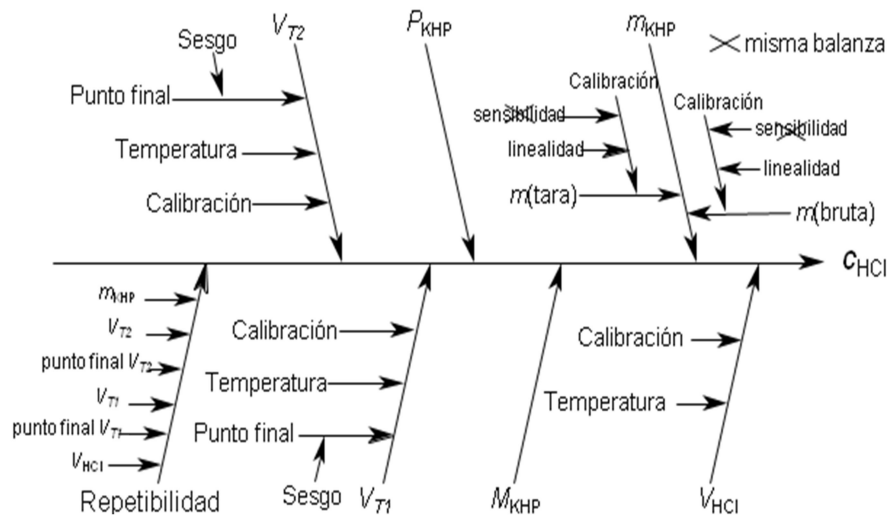
El mensurando es la concentración de la disolución de HCl,  $c_{\text{HCl}}$ . Depende de la masa de KHP, su pureza, su peso molecular, los volúmenes de NaOH en el punto final de las dos valoraciones y de la alícuota de HCl:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{HCl}}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

donde

- $c_{\text{HCl}}$  concentración de la disolución de HCl [mol L<sup>-1</sup>]
- 1000 factor de conversión [mL] a [L]
- $m_{\text{KHP}}$  masa de KHP [g]
- $P_{\text{KHP}}$  pureza del KHP como fracción de masa
- $V_{\text{T2}}$  volumen de la disolución de NaOH para valorar el HCl [mL]
- $V_{\text{T1}}$  volumen de la disolución de NaOH para valorar el KHP [mL]
- $M_{\text{KHP}}$  masa molar de KHP [g mol<sup>-1</sup>]
- $V_{\text{HCl}}$  volumen de HCl valorado con la disolución de NaOH [mL]

Figura A3.5: Diagrama causa-efecto final



**A3.3 Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre**

Las diferentes fuentes de incertidumbre y su influencia en el mensurando se analizan mejor observando el diagrama causa-efecto (Figura A3.5).

Como una estimación de la repetibilidad está disponible en los estudios de validación para el procedimiento como un todo, no hay necesidad de considerar todas las contribuciones de repetibilidad individualmente. Todas ellas se agrupan, por lo tanto, en una única contribución (Mostrada en el diagrama causa-efecto revisado. Figura A3.5).

Las influencias de los parámetros  $V_{T2}$ ,  $V_{T1}$ ,  $m_{KHP}$ ,  $P_{KHP}$  and  $M_{KHP}$  fueron discutidas extensamente en el ejemplo previo. Por lo tanto solo la influencia de  $V_{HCl}$  será tratada con más detalle en este apartado.

Volumen  $V_{HCl}$

15 mL de la disolución investigada de HCl se transfieren con una pipeta volumétrica. El volumen de la pipeta de HCl dispensado está sujeto a las mismas tres fuentes de incertidumbre de cualquier dispositivo de medida volumétrico.

1. La variabilidad o repetibilidad del volumen liberado.
2. La incertidumbre en el volumen indicado en la pipeta.
3. La temperatura de la disolución, diferente de la temperatura de calibración de la pipeta.

**A3.4 Paso 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

El objetivo de este paso es cuantificar cada fuente de incertidumbre analizada en el paso 2. La cuantificación de las ramas o bien de los diferentes componentes fueron descritos con detalle en los dos ejemplos previos. Por lo tanto solo se dará un resumen de cada una de las diferentes contribuciones.

Repetibilidad

El método de validación muestra una repetibilidad para la determinación de 0,001 (como desviación estándar relativa, DER). Este valor puede utilizarse directamente para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada asociada a los diferentes términos de repetibilidad.

Masa  $m_{KHP}$

**Calibración/linealidad:** La contribución de la balanza a la linealidad declarada por el fabricante es de  $\pm 0,15$  mg. Este valor representa la diferencia máxima entre la masa real en el platillo y la lectura de la escala. La contribución de la linealidad se asume que se ajusta a una distribución rectangular y por lo tanto su incertidumbre estándar es:

$$\frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ mg}$$

La contribución de la linealidad se ha de contabilizar dos veces, una por el tarado de la balanza y otra por la masa bruta, dando lugar a una incertidumbre  $u(m_{KHP})$  de:

$$u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times (0,087)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{\text{KHP}}) = 0,12 \text{ mg}$$

NOTA 1: La contribución se aplica dos veces porque no se hacen suposiciones sobre la forma de la falta de linealidad. La no linealidad se considera como un efecto sistemático en cada pesada, la cual varía aleatoriamente en magnitud a lo largo del rango de medida.

NOTA 2: No se tiene en cuenta una corrección debida al empuje porque se declara todas las pesadas bajo convenio para pesaje en aire [H.33]. El resto de incertidumbres son demasiado pequeñas para ser consideradas. Ver nota 1 en el Apéndice G.

P(KHP)

P(KHP) viene indicado en el certificado del suministrador como 100 % con una incertidumbre del ±0,05 % (o ±0,0005). Se ajusta a una distribución rectangular y, por lo tanto, la incertidumbre  $u(P_{\text{KHP}})$  es

$$u(P_{\text{KHP}}) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,00029.$$

V(T2)

i) *Calibración:* Valor aportado por el suministrador (±0,03 mL) y tratado como una distribución triangular:

$$u = 0,03/\sqrt{6} = 0,012 \text{ mL}.$$

ii) *Temperatura:* La posible variación de temperatura está en los límites de ±4 °C y considerada como distribución rectangular:

$$u = 15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007 \text{ mL}.$$

iii) *Sesgo en la detección del punto final:* El sesgo entre el punto final determinado y el punto de equivalencia debido al CO<sub>2</sub> atmosférico puede prevenirse realizando la valoración en argón. No hay, por lo tanto, incertidumbre asociada.

Para  $V_{T2}$  se obtiene un valor de 14,89 mL y combinando las dos contribuciones a la incertidumbre  $u(V_{T2})$  del volumen  $V_{T2}$  da un valor de

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = 0,014 \text{ mL}$$

Volumen  $V_{T1}$

Todas las contribuciones excepto la de la temperatura son las mismas que las de  $V_{T2}$

i) *Calibración:*  $0,03/\sqrt{6} = 0,012 \text{ mL}$

ii) *Temperatura:* El volumen aproximado para la valoración de 0,3888 g KHP es 19 mL NaOH, por lo tanto su contribución a la incertidumbre es  $19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,009 \text{ mL}.$

iii) *Sesgo:* Despreciable

El volumen  $V_{T1}$  medido es de 18,64 mL con una incertidumbre estándar  $u(V_{T1})$  de

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = 0,015 \text{ mL}$$

Masa molar  $M_{\text{KHP}}$

Los pesos atómicos y la lista de incertidumbres (Ver tablas actuales de IUPAC) para los elementos que constituyen el compuesto KHP (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K) son:

Elemento	Peso atómico	Incertidumbre declarada	Incertidumbre estándar
C	12,0107	±0,0008	0,00046
H	1,00794	±0,00007	0,000040
O	15,9994	±0,0003	0,00017
K	39,0983	±0,0001	0,000058

Para cada elemento, la incertidumbre estándar se obtiene considerando que la incertidumbre aportada por IUPAC se ajusta a una distribución rectangular. Por lo tanto las incertidumbres estándar se calculan dividiendo estos valores por  $\sqrt{3}$ .

La masa molar  $M_{\text{KHP}}$  para el KHP y su incertidumbre  $u(M_{\text{KHP}})$  son, respectivamente:

$$M_{\text{KHP}} = 8 \times 12,0107 + 5 \times 1,00794 + 4 \times 15,9994 + 39,0983$$

$$= 204,2212 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{(8 \times 0,00046)^2 + (5 \times 0,00004)^2 + (4 \times 0,00017)^2 + 0,000058^2}$$

$$\Rightarrow u(F_{\text{KHP}}) = 0,0038 \text{ g mol}^{-1}$$

NOTA: Las contribuciones individuales de los átomos no son independientes. La incertidumbre debida a la contribución de cada átomo se calcula por lo tanto multiplicando la incertidumbre estándar del peso atómico por el número de átomos.

Volumen  $V_{\text{HCl}}$

i) *Calibración:* La incertidumbre declarada por el suministrador para una pipeta de 15 mL es de ±0,02 mL y se ajusta a una distribución triangular:  $0,02/\sqrt{6} = 0,008 \text{ mL}.$

Tabla A3.2: Datos de la valoración ácido-base e incertidumbres (Procedimiento en 2 pasos)

	Descripción	Valores $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$rep$	Repetibilidad	1	0,001	0,001
$m_{KHP}$	Masa de KHP	0,3888 g	0,00012 g	0,00031
$P_{KHP}$	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
$V_{T2}$	Volumen de NaOH para valorar el HCl	14,89 mL	0,014 mL	0,00094
$V_{T1}$	Volumen de NaOH para valorar el KHP	18,64 mL	0,015 mL	0,00080
$M_{KHP}$	Masa molar de KHP	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{HCl}$	Alícuota de HCl para valorar el NaOH	15 mL	0,011 mL	0,00073

ii) *Temperatura*: La temperatura del laboratorio está en el intervalo de  $\pm 4$  °C. se ajusta a una distribución rectangular dando una incertidumbre estándar de  $15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,007$  mL.

Combinando estas contribuciones se obtiene

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,008^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = 0,011 \text{ mL}$$

**A3.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada**

$c_{HCl}$  se calcula como

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

NOTA: En este ejemplo, la repetibilidad estimada se considera como un efecto relativo; Por lo tanto la ecuación del modelo completo es

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \times rep$$

Todos los valores intermedios de los dos pasos del experimento y sus incertidumbres estándar se recogen en la Tabla A3.2. Usando estos valores:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{18,64 \times 204,2212 \times 15} \times 1 = 0,10139 \text{ mol L}^{-1}$$

Las incertidumbres asociadas a cada componente se combinan de la siguiente manera:

$$\frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2}$$

$$= \sqrt{0,00031^2 + 0,00029^2 + 0,00094^2 + 0,00080^2 + 0,000019^2 + 0,00073^2 + 0,001^2}$$

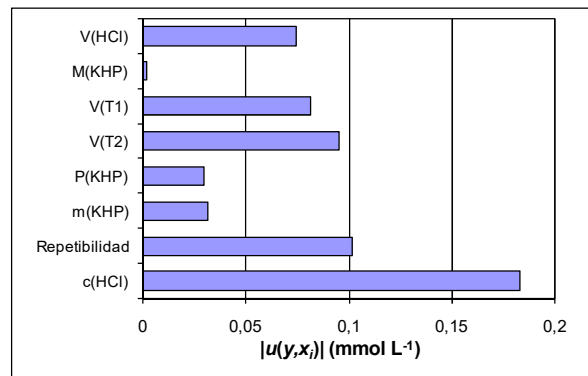
$$= 0,0018$$

$$\Rightarrow u_c(c_{HCl}) = c_{HCl} \times 0,0018 = 0,00018 \text{ mol L}^{-1}$$

Puede utilizarse una hoja de cálculo (ver apéndice E) para simplificar estos cálculos de la incertidumbre estándar combinada. En la Tabla A3.3 se muestra una hoja de cálculo rellena con los valores adecuados, con una explicación.

Puede compararse el peso de las diferentes contribuciones usando un histograma. La Figura A3.6 muestra los valores de las contribuciones  $|u(y,x_i)|$  de la Tabla A3.3.

**Figura A3.6: Incertidumbres en la valoración ácido-base**



La incertidumbre expandida  $U(c_{\text{HCl}})$  se calcula multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de 2:

$$U(c_{\text{HCl}}) = 0,00018 \times 2 = 0,0004 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de la disolución de HCl es  $(0,1014 \pm 0,0004) \text{ mol L}^{-1}$

**Tabla A3.3: Valoración ácido-base – Hoja de cálculo con las incertidumbres**

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			rep	m(KHP)	P(KHP)	V(T2)	V(T1)	M(KHP)	V(HCl)
2		valor	1,0	0,3888	1,0	14,89	18,64	204,2212	15
3		incertidumbre	0,001	0,00012	0,00029	0,014	0,015	0,0038	0,011
4									
5	rep	1,0	1,001	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(KHP)	0,3888	0,3888	0,38892	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(KHP)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0	1,0	1,0
8	V(T2)	14,89	14,89	14,89	14,89	14,904	14,89	14,89	14,89
9	V(T1)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,655	18,64	18,64
10	M(KHP)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2250	204,2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15,011
12									
13	c(HCl)	0,101387	0,101489	0,101418	0,101417	0,101482	0,101306	0,101385	0,101313
14	$u(y, x_i)$		0,000101	0,000031	0,000029	0,000095	-0,000082	-0,0000019	-0,000074
15	$u(y)^2$ , $u(y, x_i)^2$	3,34E-8	1,03E-8	9,79E-10	8,64E-10	9,09E-9	6,65E-9	3,56E-12	5,52E-9
16									
17	$u(c(\text{HCl}))$	0,00018							

Los valores de los parámetros están en la segunda fila de C2 a I2. Sus incertidumbres estándar están en la fila siguiente (C3-I3). La hoja de cálculo copia los valores de C2-I2 en la segunda columna de B5 a B11. El resultado (c(HCl)) usando estos valores aparece en B13. La celda C5 muestra el valor de repetibilidad de C2 más su incertidumbre dada en C3. El resultado del cálculo usando los valores C5-C11 se muestra en C13. Las columnas D a I siguen un proceso similar. Los valores mostrados en la fila 14 (C14 -I14) son la diferencia de las filas (C13-I13) menos el valor de la celda B13. En la fila 15 (C15-I15) los valores de la fila 14 (C14-I14) se elevan al cuadrado y se suman para obtener el valor de la celda B15. En B17 se obtiene la incertidumbre estándar combinada como la raíz cuadrada de B15.

### A3.6 Aspectos singulares del ejemplo de valoración

En esta segunda parte del ejemplo se tratarán tres aspectos especiales del experimento. Es interesante ver qué efectos habría en el resultado final y en su incertidumbre estándar combinada si realizamos cambios en el montaje experimental o en el proceso de valoración.

#### Influencia de una temperatura ambiente media de 25°C

En análisis de rutina, raramente el analista corrige los efectos sistemáticos en las medidas volumétricas debidos a las temperaturas. Aquí se

verá la incertidumbre introducida por las correcciones necesarias.

Los dispositivos para las medidas volumétricas se calibran a 20°C. Pero rara vez los laboratorios de análisis mantienen la temperatura ambiente controlada en ese valor. Para ilustrarlo, se considera la corrección para una temperatura ambiente media de 25°C.

El resultado analítico final se calcula utilizando el volumen corregido y no el volumen calibrado a 20°C. Una medida de volumen se corrige teniendo en cuenta el efecto de la temperatura mediante la siguiente fórmula

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$



donde

$V'$  volumen a 20°C

$V$  volumen a la temperatura media  $T$

$\alpha$  coeficiente de expansión de una disolución acuosa [°C<sup>-1</sup>]

$T$  Temperatura en el laboratorio [°C]

La ecuación del mensurando ha de reescribirse como:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{T_2}}{V'_{T_1} \cdot V'_{\text{HCl}}}$$

Incluyendo los términos de corrección por temperatura se obtiene:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{T_2}}{V'_{T_1} \cdot V'_{\text{HCl}}} \\ = \left( \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \\ \times \left( \frac{V_{T_2} [1 - \alpha(T - 20)]}{V_{T_1} [1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{\text{HCl}} [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

Esta expresión puede simplificarse asumiendo que la temperatura  $T$  y el coeficiente de expansión de una disolución acuosa  $\alpha$  son los mismos para los tres volúmenes

$$c_{\text{HCl}} = \left( \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \\ \times \left( \frac{V_{T_2}}{V_{T_1} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

Esto da lugar a una ligera diferencia en el resultado de la concentración de HCl a 20°C:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{204,2236 \times 18,64 \times 15 \times [1 - 2,1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} \\ = 0,10149 \text{ mol } L^{-1}$$

La cifra está todavía dentro del rango dado por la incertidumbre estándar combinada del resultado a una temperatura media 20°C, por lo tanto el resultado no se ve significativamente afectado. El cambio tampoco afecta a la evaluación de la incertidumbre estándar combinada, porque una variación de temperatura de  $\pm 4^\circ\text{C}$  para una temperatura ambiente media de 25°C todavía es asumible.

#### Detección visual del punto final

Si en lugar de un sistema de valoración automático para obtención del punto de equivalencia de la curva de pH se utiliza

fenolftaleína como indicador para detectar el punto final se introduce un sesgo. El cambio de color de transparente a rojo/púrpura se produce entre un pH de 8,2 y 9,8 lo que conduce a un exceso de volumen y a la introducción de un sesgo en comparación con la detección del punto final empleando un pH-metro. Algunas investigaciones muestran que el exceso de volumen es de aproximadamente 0,05 mL con una incertidumbre estándar para la detección visual del punto final de aproximadamente 0,03 mL. El sesgo derivado del exceso de volumen tiene que ser considerado en el cálculo del resultado final. El volumen real para la detección visual del punto final viene dado por

$$V_{T_1;\text{Ind}} = V_{T_1} + V_{\text{Exceso}}$$

donde

$V_{T_1;\text{Ind}}$ : volumen de la detección visual del punto final

$V_{T_1}$  volumen del punto de equivalencia

$V_{\text{Exceso}}$  exceso de volumen necesario para cambiar el color de la fenolftaleína

La corrección del volumen citado anteriormente conduce a los siguientes cambios en la ecuación del mensurando

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot (V_{T_2;\text{Ind}} - V_{\text{Exceso}})}{M_{\text{KHP}} \cdot (V_{T_1;\text{Ind}} - V_{\text{Exceso}}) \cdot V_{\text{HCl}}}$$

Las incertidumbres estándar  $u(V_{T_2})$  y  $u(V_{T_1})$  tienen que recalcularse utilizando la incertidumbre estándar de la detección visual del punto final así como la componente de la incertidumbre debida a la repetibilidad en la detección del punto final

$$u(V_{T_1}) = u(V_{T_1;\text{Ind}} - V_{\text{Exceso}}) \\ = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2 + 0,03^2} \\ = 0,034 \text{ mL}$$

$$u(V_{T_2}) = u(V_{T_2;\text{Ind}} - V_{\text{Exceso}}) \\ = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2 + 0,03^2} \\ = 0,033 \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar combinada

$$u_c(c_{\text{HCl}}) = 0,0003 \text{ mol } L^{-1}$$

es considerablemente mayor que la anterior.

#### Determinación triple para obtener el resultado final

El experimento en dos pasos se realiza tres veces para obtener el resultado final. Se espera que la

determinación triple reduzca la contribución debida a la repetibilidad, y por lo tanto la incertidumbre total.

Como se muestra en la primera parte de este ejemplo, todas las variaciones entre series se combinan en un solo componente, que representa la repetibilidad experimental total como se muestra en el diagrama de causa-efecto, (Figura A3.5).

Los componentes de la incertidumbre se cuantifican de la siguiente manera:

Masa  $m_{\text{KHP}}$

Linealidad:  $0,15/\sqrt{3} = 0,087$  mg

$$\Rightarrow u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times 0,087^2} = 0,12 \text{ mg}$$

Pureza  $P_{\text{KHP}}$

Pureza:  $0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$

Volumen  $V_{\text{T2}}$

calibración:  $0,03/\sqrt{6} = 0,012$  mL

temperatura:

$$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow u(V_{\text{T2}}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2} = 0,014 \text{ mL}$$

Repetibilidad

El registro de calidad de la determinación triple muestra una desviación estándar promedio a largo plazo del experimento de 0,001 (como DER). No es recomendable utilizar la desviación estándar real obtenida de las tres determinaciones porque ya tiene una incertidumbre del 52%. La desviación estándar de 0,001 se divide por  $\sqrt{3}$  para obtener la incertidumbre estándar de las tres determinaciones (3 medidas independientes)

$$Rep = 0,001/\sqrt{3} = 0,00058 \text{ (como DER)}$$

Volumen  $V_{\text{HCl}}$

calibración:  $0,02/\sqrt{6} = 0,008$  ml

temperatura:

$$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0,008^2 + 0,007^2} = 0,01 \text{ mL}$$

Masa molar  $M_{\text{KHP}}$

$$u(M_{\text{KHP}}) = 0,0038 \text{ g mol}^{-1}$$

Volumen  $V_{\text{T1}}$

calibración:  $0,03/\sqrt{6} = 0,012$  ml

temperatura:

$$19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,009 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{\text{T1}}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2} = 0,015 \text{ mL}$$

Todos los valores de las componentes de la incertidumbre se resumen en la Tabla A3.4. La incertidumbre combinada es  $0,00016 \text{ mol L}^{-1}$ , que supone una reducción muy modesta debida a la determinación triple. La comparación de las contribuciones a la incertidumbre que se muestran en el histograma de la Figura A3.7, pone de relieve algunas de las razones de ese resultado. Aunque la contribución de la repetibilidad es muy reducida, las contribuciones a la incertidumbre de la volumetría permanecen, lo que limita la mejora.

**Figura A3.7: Valores e incertidumbres de las réplicas en la valoración ácido-base**

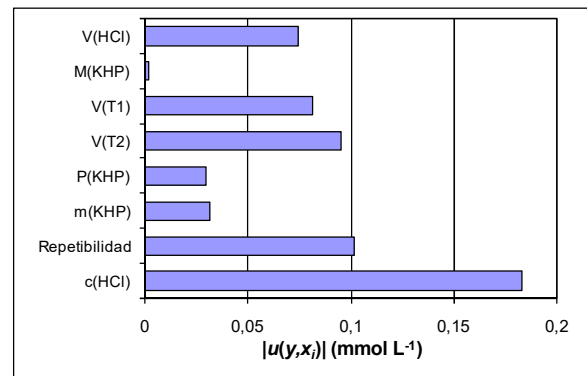


Tabla A3.4: Valores e incertidumbres de las réplicas en la valoración ácido-base

	Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$Rep$	Repetibilidad de la medida	1,0	0,00058	0,00058
$m_{KHP}$	Masa del KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
$P_{KHP}$	Pureza del KHP	1,0	0,00029	0,00029
$V_{T2}$	Volumen de NaOH para valorar el HCl	14,90 mL	0,014 mL	0,00094
$V_{T1}$	Volumen de NaOH para valorar el KHP	18,65 mL	0,015 mL	0,0008
$M_{KHP}$	Masa molar de KHP	204,2212 g mol <sup>-1</sup>	0,0038 g mol <sup>-1</sup>	0,000019
$V_{HCl}$	Alícuota de HCl para valorar el NaOH	15 mL	0,01 mL	0,00067

### Ejemplo A4: Estimación de incertidumbre a partir de estudios de validación in-house. Determinación de Pesticidas Organofosforados en Pan.

#### Resumen

##### Objeto

La cantidad de residuo de pesticida organofosforado en el pan se determina mediante extracción y análisis por cromatografía de gases (CG).

##### Procedimiento de medida

Las etapas necesarias para determinar la cantidad de residuos de plaguicidas organofosforados se muestran en la Figura A4.1

##### Mensurando:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ mg kg}^{-1}$$

donde

$P_{op}$  Fracción máscica del pesticida en la muestra [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

$I_{op}$  Intensidad de pico del extracto de la muestra

$c_{ref}$  Concentración máscica del material de referencia [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]

$V_{op}$  Volumen final del extracto [mL]

$I_{ref}$  Intensidad de pico del material de referencia

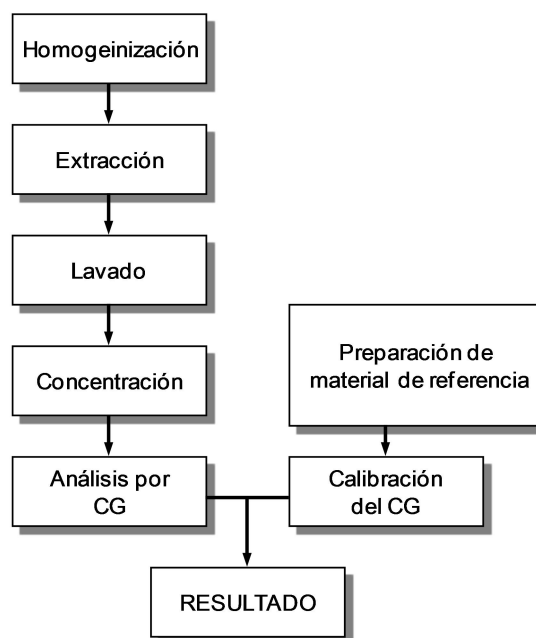
$Rec$  Recuperación

$m_{muestra}$  Masa de la submuestra investigada [g]

$F_1$  Factor de corrección que representa el efecto de la precisión intermedia en condiciones intermedias

$F_{hom}$  Factor de corrección para la falta de homogeneidad de la muestra

Figura A4.1: Análisis de pesticidas organofosforados



##### Identificación de las fuentes de incertidumbre:

Las fuentes de incertidumbre relevantes se muestran en el diagrama causa-efecto Figura A4.2.

##### Cuantificación de las componentes de la incertidumbre:

Basado en datos de validación interna, las tres principales contribuciones se enumeran en la Tabla A4.1 y se muestran esquemáticamente en la Figura A4.2 (Los valores provienen de la Tabla A4.5).

Tabla A4.1: Incertidumbres en el análisis de pesticidas

Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$	Comentarios
Precisión (1)	1,0	0,27	0,27	Basado en ensayos duplicados de diferentes tipos de muestras
Sesgo ( $Rec$ ) (2)	0,9	0,043	0,048	Muestras fortificadas
Otras fuentes (3) (Homogeneidad)	1,0	0,2	0,2	Estimación basada en la asunción de modelos
$P_{op}$	--	--	0,34	Incertidumbre estándar relativa

Figura A4.2: Fuentes de incertidumbre en el análisis de pesticidas

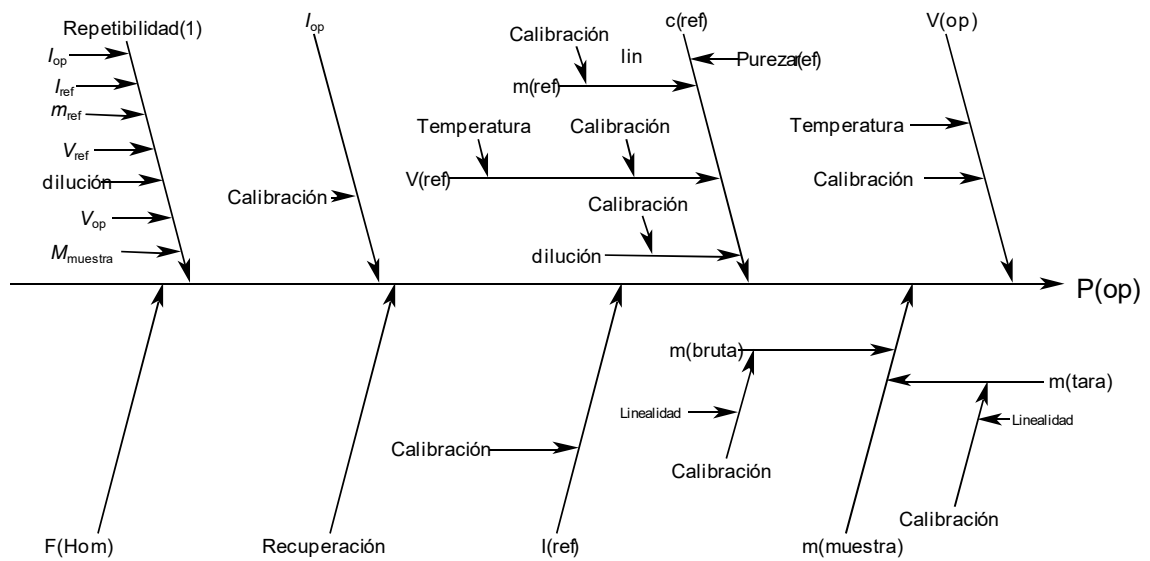
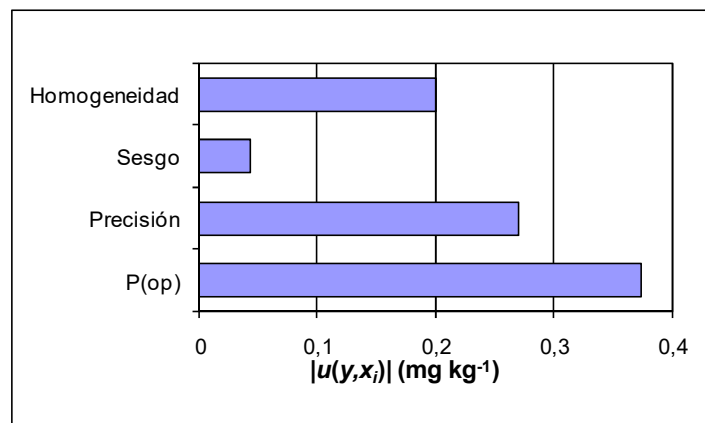


Figura A4.3: Incertidumbres en el análisis de pesticidas



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  se han tomado de la Tabla A4.5

### Ejemplo A4: Determinación de pesticidas organofosforados en pan. Discusión detallada.

#### A4.1 Introducción

Este ejemplo ilustra la forma en que los datos de validación interna se pueden utilizar para cuantificar la incertidumbre de medición. El objetivo es determinar la cantidad de residuo de pesticidas organofosforados en el pan. El esquema de validación y los experimentos establecen la forma de analizar muestras fortificadas. Se supone que la incertidumbre debida a cualquier diferencia en la respuesta de la medición entre la muestra fortificada y el analito en la muestra es pequeña en comparación con la incertidumbre total de del resultado.

#### A4.2 Paso 1: Especificación

El mensurando es la fracción másica de pesticida en una muestra de pan. La especificación detallada del mensurando para los métodos analíticos más extensos se realiza mejor con una descripción exhaustiva de las diferentes etapas del método analítico y proporcionando la ecuación del mensurando.

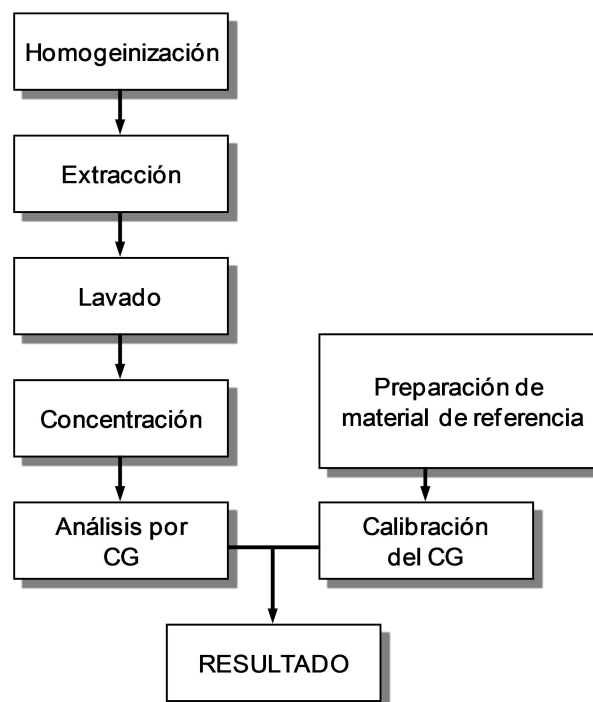
#### Procedimiento

El procedimiento de medida se ilustra esquemáticamente en la Figura A4.4. Las etapas son:

- i) Homogeneización: La muestra completa se divide en pequeños fragmentos (aprox. 2 cm). Se realiza una selección aleatoria de unas 15 submuestras y se hace una homogeneización de todas ellas. Si se sospecha que puede haber una falta de homogeneidad extrema, se realizará un muestreo proporcional antes de la mezcla.
- ii) Pesada de la submuestra para análisis,  $m_{\text{muestra}}$
- iii) Extracción: Extracción cuantitativa del analito con disolvente orgánico, decantación y secado a través de columnas de sulfato sódico y concentración del extracto usando un equipo Kuderna-Danish.
- iv) Extracción líquido-líquido:
- v) Separación líquida acetonitrilo/hexano, lavado del extracto de acetonitrilo con

- hexano y secado de la capa de hexano mediante columnas de sulfato sódico.
- vi) Concentración del extracto lavado mediante venteo con gas hasta secado casi completo.
- vii) Dilución a volumen estándar  $V_{\text{op}}$  (aproximadamente 2 mL) en un tubo de ensayo graduado de 10 mL.
- viii) Medida: Inyección y medida con CG de 5  $\mu\text{L}$  de extracto de muestra obteniéndose un pico de intensidad de  $I_{\text{op}}$ .
- ix) Preparación de aproximadamente 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de material de referencia (Concentración másica real  $c_{\text{ref}}$ ).
- x) Calibración del CG usando el material de referencia preparado e inyección y medida con el CG de 5  $\mu\text{L}$  del material de referencia dando un pico de intensidad  $I_{\text{ref}}$

Figura A4.4: Análisis de pesticidas organofosforados



*Cálculo*

La concentración másica  $c_{op}$  en la muestra final viene dada por

$$c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}} \quad \mu\text{g mL}^{-1}$$

y el nivel de pesticida  $P_{op}$  en la muestra original (en  $\text{mg kg}^{-1}$ ) es

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Rec \cdot m_{muestra}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

o, sustituyendo  $c_{op}$ ,

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{muestra}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

donde

$P_{op}$  Fracción másica del pesticida en la muestra [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

$I_{op}$  Intensidad de pico en el extracto de la muestra

$c_{ref}$  Concentración másica del material de referencia [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]

$V_{op}$  Volumen final del extracto [mL]

$I_{ref}$  Intensidad de pico del material de referencia

$Rec$  Recuperación

$M_{muestra}$  Masa de la submuestra investigada [g]

*Objeto*

El método analítico es aplicable a una pequeña gama de pesticidas químicamente similares en un rango entre 0,01 y 2  $\text{mg kg}^{-1}$  con diferentes tipos de pan como matriz.

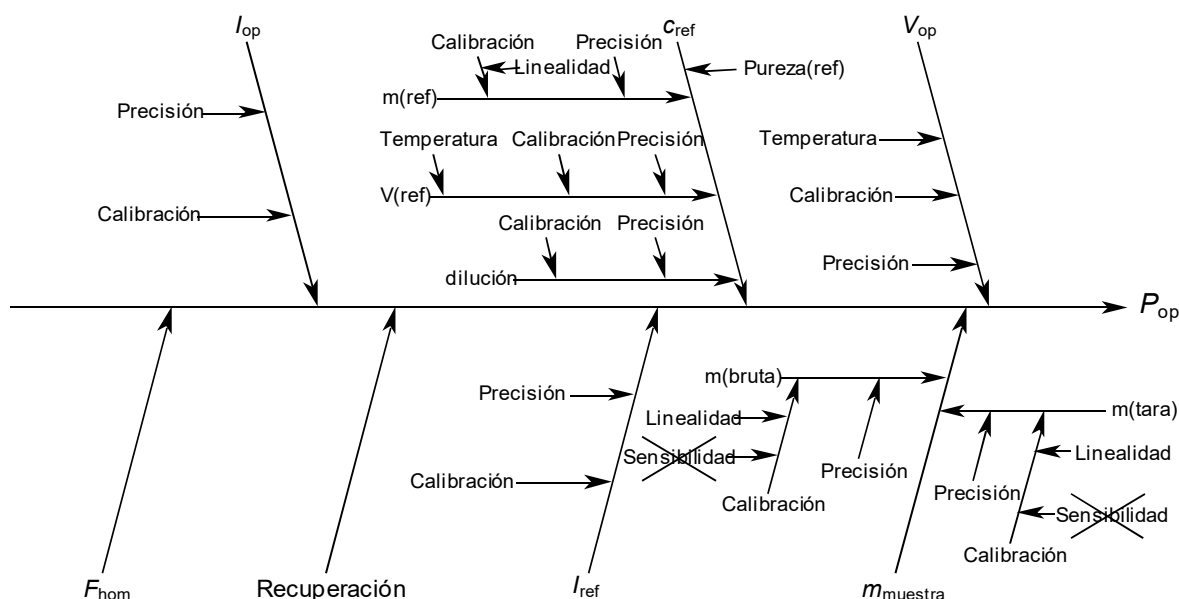
**A4.3 Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre**

La identificación de todas las fuentes de incertidumbre relativas a un procedimiento de análisis tan complejo se realiza mejor mediante la elaboración de un diagrama de causa-efecto. Otros factores se añaden al diagrama, teniendo en cuenta cada paso en el procedimiento analítico (A4.2), hasta que los factores que contribuyen a la incertidumbre se consideran suficientemente lejanos.

La falta de homogeneidad de la muestra no es un parámetro en la ecuación original del mensurando, pero tiene un efecto significativo en el procedimiento. Es por ello que se añade una nueva rama, F(hom), al diagrama causa-efecto (Figura A4.5).

Por último, la rama de la incertidumbre debido a la falta de homogeneidad de la muestra debe incluirse en el cálculo del mensurando. Para mostrar el efecto de las incertidumbres derivadas de esa fuente claramente, se escribirá

**Figura A4.5: Diagrama causa-efecto con rama principal añadida por muestra no homogénea**



$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{muestra}} \cdot F_{hom} \quad [\text{mg kg}^{-1}]$$

donde  $F_{hom}$  es un factor de corrección a considerar en el cálculo inicial. Esto deja claro que las incertidumbres debidas al factor de corrección deben ser incluidas en la estimación de la incertidumbre total. La expresión final también muestra cómo se aplicará la incertidumbre.

NOTA: Factores de corrección: Este enfoque es bastante general, y puede ser muy valioso para destacar supuestos ocultos. En principio, cada medida está vinculada a dichos factores de corrección los cuales normalmente se asumen unitariamente. Por ejemplo la incertidumbre de  $c_{op}$  puede expresarse como una incertidumbre estándar para  $c_{op}$ , o como una incertidumbre estándar que representa la incertidumbre de un factor de corrección. En el último caso, el valor es idéntico a la incertidumbre para  $c_{op}$  expresado como una desviación estándar relativa.

#### A4.4 Paso 3: Cuantificar los componentes de la incertidumbre

De acuerdo con el apartado 7.7., la cuantificación de los diferentes componentes de la incertidumbre utiliza datos que provienen de los estudios de desarrollo y validación internos:

- La mejor estimación de la variación global entre series del proceso analítico.

- La mejor estimación posible del sesgo total ( $Rec$ ) y su incertidumbre.
- La cuantificación de las incertidumbres asociadas con efectos representados de forma incompleta en los estudios de rendimiento global.

El reordenamiento del diagrama de causa-efecto es útil para que la relación y la cobertura de estos datos de entrada sea más clara (Figura A4.6). Se añade una nueva rama, “Precisión”, para representar a todos los efectos incluidos en el estudio de precisión intermedia. Esto no incluye la contribución de la Pureza a  $c_{ref}$  debido a que el mismo material de referencia puro fue utilizado para ambas mediciones en cada par de réplicas.

NOTA: Normalmente las muestras se analizan en pequeños lotes y cada uno de ellos incluye una calibración, una muestra para controlar el sesgo y una muestra duplicada para comprobar la precisión dentro del lote. Deben tomarse medidas correctivas si estos controles ponen de manifiesto que hay desviaciones significativas frente a la validación. Este control de calidad básico cumple los principales requisitos para el uso de los datos de validación en la estimación de la incertidumbre de los análisis de rutina.

Después de haber introducido el efecto de “precisión” extra en el diagrama de causa-efecto, el modelo para el cálculo de  $P_{op}$  se convierte en

Figura A4.6: Diagrama causa-efecto después del reordenamiento para dar cabida a los datos del estudio de validación

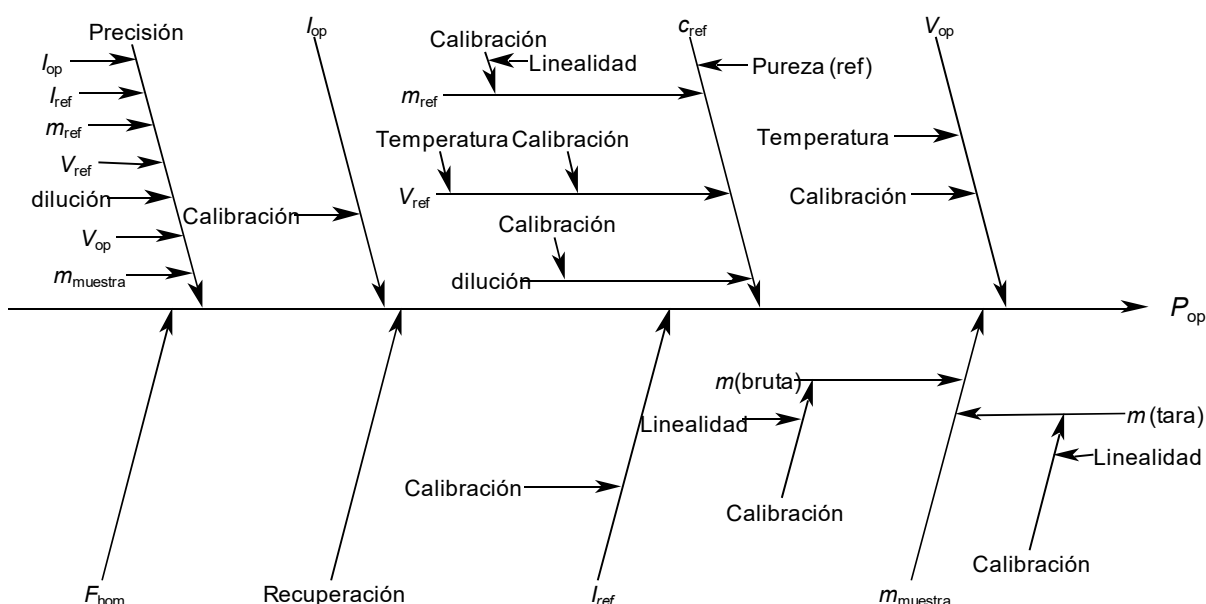




Tabla A4.2: Resultados de los análisis duplicados de pesticidas<sup>Nota 1</sup>

Residuo	D1 [mg kg <sup>-1</sup> ]	D2 [mg kg <sup>-1</sup> ]	Media [mg kg <sup>-1</sup> ]	Diferencia D1-D2	Diferencia/ media
Malatión	1,30	1,30	1,30	0,00	0,000
Malatión	1,30	0,90	1,10	0,40	0,364
Malatión	0,57	0,53	0,55	0,04	0,073
Malatión	0,16	0,26	0,21	-0,10	-0,476
Malatión	0,65	0,58	0,62	0,07	0,114
Metil Pirimifos	0,04	0,04	0,04	0,00	0,000
Metil Clorpirifos	0,08	0,09	0,085	-0,01	-0,118
Metil Pirimifos	0,02	0,02	0,02	0,00	0,000
Metil Clorpirifos	0,01	0,02	0,015	-0,01	-0,667
Metil Pirimifos	0,02	0,01	0,015	0,01	0,667
Metil Clorpirifos	0,03	0,02	0,025	0,01	0,400
Metil Clorpirifos	0,04	0,06	0,05	-0,02	-0,400
Metil Pirimifos	0,07	0,08	0,75	-0,10	-0,133
Metil Clorpirifos	0,01	0,01	0,10	0,00	0,000
Metil Pirimifos	0,06	0,03	0,045	0,03	0,667

Nota 1: Las duplicados fueron obtenidos en análisis diferentes

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{muestra}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Eq.A4.1}$$

donde  $F_1$  es un factor que representa el efecto de la variación debida a condiciones de precisión intermedia. Esto es, la precisión se considera que tiene un efecto multiplicador  $F_1$  como la homogeneidad. Se elige esta forma por conveniencia en el cálculo, como se verá a continuación.

La evaluación de los diferentes efectos se considera a continuación.

### 1. Estudio de precisión

La variación global entre lotes (precisión) del procedimiento analítico se evaluó con una serie de ensayos duplicados (una muestra homogénea y repetición del procedimiento completo de extracción/determinación en dos análisis diferentes) a pesticidas organofosforados encontrados en diferentes muestras de pan. Los resultados se recogen en la Tabla A4.2.

Los datos de diferencia normalizados (la diferencia dividida por la media) proporciona una medida de la variabilidad global entre lotes (precisión intermedia). Para obtener la incertidumbre estándar relativa estimada para las determinaciones individuales, se toma la

desviación estándar de las diferencias normalizadas y se divide por  $\sqrt{2}$  para corregir a partir de la desviación estándar de las diferencias por pares a la incertidumbre estándar de los valores individuales. Esto proporciona un valor para la incertidumbre estándar debida a la variación entre lotes del proceso analítico total, incluyendo la variación de la recuperación entre lotes pero excluyendo los efectos de la homogeneidad, de  $0,382/\sqrt{2} = 0,27$

NOTA: A primera vista, puede parecer que las pruebas duplicadas proporcionan insuficientes grados de libertad. Pero no es el objetivo obtener números muy exactos para la precisión del proceso de análisis de un plaguicida determinado en un tipo especial de pan. Es más importante en este estudio ensayar una amplia variedad de diferentes materiales (diferentes tipos de pan en este caso) y los niveles de analito, obteniendo una selección representativa de pesticidas organofosforados. Esto se hace de la manera más eficiente por medio de ensayos duplicados en muchos materiales, proporcionando (para la estimación de precisión) aproximadamente un grado de libertad para cada material estudiado por duplicado. Esto da un total de 15 grados de libertad.

Tabla A4.3: Resultados de los estudios de recuperación del pesticida

Sustrato	Tipo de residuo	Conc. [mg kg <sup>-1</sup> ]	N <sup>1)</sup>	Media <sup>2)</sup> [%]	s <sup>2)</sup> [%]
Aceite usado	PCB	10,0	8	84	9
Mantequilla	OC	0,65	33	109	12
Pienso para alimentación animal I	OC	0,325	100	90	9
Grasas animales y vegetales I	OC	0,33	34	102	24
Coles 1987	OC	0,32	32	104	18
Pan	OP	0,13	42	90	28
Bizcochos	OP	0,13	30	84	27
Pienso de carne y huesos	OC	0,325	8	95	12
Pienso de gluten de maíz	OC	0,325	9	92	9
Pienso de colza I	OC	0,325	11	89	13
Pienso de trigo I	OC	0,325	25	88	9
Pienso de soja I	OC	0,325	13	85	19
Pienso de cebada I	OC	0,325	9	84	22

(1) Número de experimentos realizados

(2) La media y la desviación estándar de la muestra *s* se dan como recuperaciones porcentuales

### 2. Estudio del sesgo

El sesgo del proceso analítico fue investigado durante el estudio de validación interna utilizando muestras fortificadas (donde las muestras homogeneizadas fueron divididas y una porción fortificada). La Tabla A4.3 recoge los resultados de un extenso estudio de muestras fortificadas de varios tipos.

La fila de referencia (marcada en color gris) es la correspondiente a “pan”, que muestra una recuperación media para cuarenta y dos muestras del 90 %, con una desviación estándar (*s*) del 28 %. La incertidumbre estándar se calculó como la desviación estándar de la media  $u(\overline{Rec}) = 0,28 / \sqrt{42} = 0,0432$ .

Se usó la prueba de la *t* de Student para determinar si la recuperación media es significativamente diferente a 1,0. El estadístico *t* se calcula utilizando la siguiente ecuación

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0,9)}{0,0432} = 2,31$$

Este valor se compara con el valor crítico para 2 colas  $t_{crit}$  para *n*-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 95 % (donde *n* es el número de resultados usados para estimar  $\overline{Rec}$ ). Si *t* es

mayor o igual que el valor crítico  $t_{crit}$  entonces  $\overline{Rec}$  es significativamente diferente a 1.

$$t = 2,31 \geq t_{crit,41} \cong 2,021$$

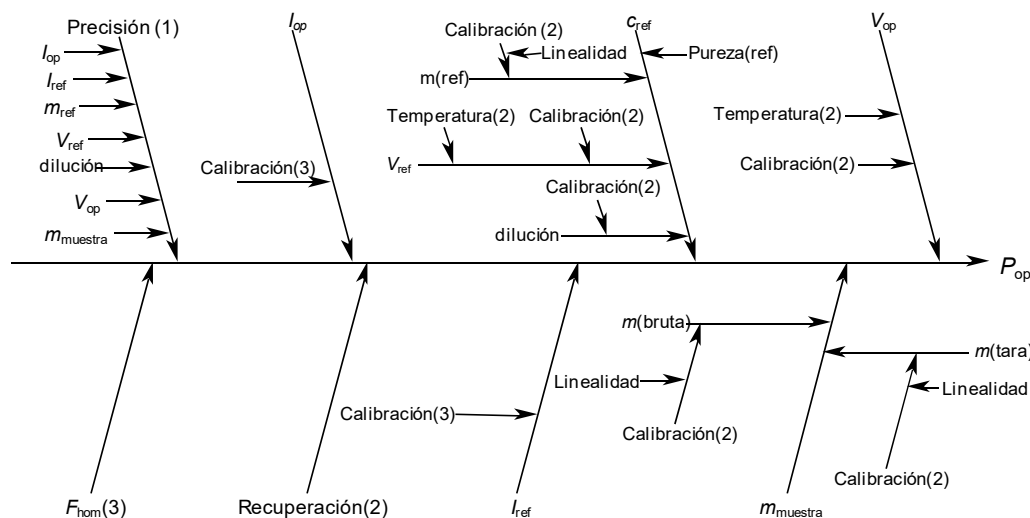
En este ejemplo se aplica un factor de corrección ( $1/\overline{Rec}$ ) y por lo tanto  $\overline{Rec}$  está explícitamente incluido en el cálculo del resultado.

### 3. Otras fuentes de incertidumbre

El diagrama causa-efecto de la Figura A4.7 muestra que otras fuentes de incertidumbre están (1) adecuadamente cubiertas por el dato de precisión, (2) cubiertas por el dato de recuperación o (3) tienen que ser examinadas más detalladamente y, finalmente, consideradas en el cálculo de la incertidumbre de la medida.

Todas las balanzas y los dispositivos importantes de medición volumétrica están bajo un control periódico. Los estudios de precisión y recuperación tienen en cuenta la influencia de la calibración de estos dispositivos debido a que durante los experimentos se utilizaron diferentes matraces aforados y pipetas. Los estudios de variabilidad, que se prolongaron durante más de medio año, también cubren la influencia de la temperatura ambiente sobre el resultado. Esto deja solo a la pureza del material de referencia, la posible no linealidad en la respuesta del cromatógrafo de gases (representado por los

Figura A4.7: Evaluación de otras fuentes de incertidumbre



- (1) La contribución ( $F_I$  en la ecuación Eq.A4.1) incluida en la desviación estándar relativa calculada en el estudio de precisión intermedia del proceso analítico.
- (2) Considerada en el estudio del sesgo del proceso analítico.
- (3) A considerar en la evaluación de otras fuentes de incertidumbre.

términos de “calibración” para  $I_{ref}$  e  $I_{op}$  en el diagrama), y la homogeneidad de la muestra como componentes adicionales que requieren estudio.

La pureza del material de referencia declarada por el fabricante es 99,53 %  $\pm$ 0,06 %. La pureza es una fuente potencial de incertidumbre adicional con una incertidumbre estándar de  $0,0006/\sqrt{3} = 0,00035$  (distribución rectangular). Pero la contribución es tan pequeña (comparada, por ejemplo, con la estimación de la precisión) que no es necesario considerar esta contribución.

La linealidad de la respuesta a los pesticidas organofosforados, en el rango de concentración determinado, se estableció durante los estudios de validación. Además, con estudios a múltiples niveles del tipo indicados en la Tabla A4.2 y la Tabla A4.3, la falta de linealidad podría contribuir a la precisión observada. No se requiere ninguna tolerancia adicional. El estudio de validación interna demostró que este no es el caso.

La homogeneidad de la submuestra de pan es la última de las otras fuentes de incertidumbre. En la literatura no hay datos disponibles sobre la distribución de las trazas de componentes orgánicos en pan, a pesar de una extensa búsqueda en la literatura (a primera vista esto es sorprendente, pero la mayoría de los analistas de alimentos intentan una homogeneización en lugar de evaluar la falta de homogeneidad por

separado). Tampoco es práctico medir la homogeneidad directamente. Por lo tanto, la contribución se estimó sobre la base del método de muestreo utilizado.

Para facilitar el cálculo, se consideraron una serie de escenarios factibles para la distribución de residuos de plaguicidas, y una distribución binomial simple para calcular la incertidumbre estándar para el total incluido en la muestra analizada (véase el apartado A4.6). Los escenarios y las incertidumbres estándar relativas calculadas para la cantidad de pesticida en la muestra final, fueron:

- Escenario (a) Residuo distribuido solo en la parte superior: 0,58.
- Escenario (b) Residuo distribuido de manera uniforme solo sobre la superficie: 0,20.
- Escenario (c) Residuo distribuido de manera uniforme a través de la muestra, pero reducido en concentración por la pérdida por evaporación o descomposición cerca de la superficie: 0,05-0,10 (dependiendo del espesor de la “capa superficial”).

El escenario (a) responde específicamente a un muestreo proporcional o una homogeneización completa (ver apartado A4.2, párrafo i del procedimiento). Esto sólo se plantearía en el caso de las adiciones decorativas (cereales integrales)

**Tabla A4.4: Incertidumbres en el análisis del pesticida**

Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$	Observaciones
Precisión (1)	1,0	0,27	0,27	Ensayos duplicados de diferentes tipos de muestras
Sesgo ( <i>Rec</i> ) (2)	0,9	0,043	0,048	Muestras fortificadas
Otras fuentes (3) (Homogeneidad)	1,0	0,2	0,2	Estimaciones basadas en los supuestos del modelo
$P_{op}$	--	--	0,34	Incertidumbre estándar relativa

añadidas a una superficie. El escenario (b) se considera por lo tanto el peor de los casos probables. El escenario (c) se considera el más probable, pero no se puede distinguir fácilmente a partir de (b). Sobre esta base, se eligió el valor de 0,20.

NOTA: Para más detalles sobre el modelado de la falta de homogeneidad ver la última sección de este ejemplo.

**A4.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada**

Durante el estudio de validación interna del método de análisis, la precisión intermedia, el sesgo y el resto de las fuentes de incertidumbre posibles fueron examinadas a fondo. Sus valores e incertidumbres se recogen en la Tabla A4.4.

Los valores relativos se combinan porque el modelo (ecuación Eq.A4.1) es totalmente multiplicativo:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0,27^2 + 0,048^2 + 0,2^2} = 0,34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0,34 \times P_{op}$$

La hoja de cálculo para este caso toma la forma mostrada en la Tabla A4.5. Hay que tener en cuenta que la hoja de cálculo determina un valor absoluto de la incertidumbre (0,377) para un resultado nominal corregido de 1,1111, dando un valor relativo de  $0,377/1,1111=0,34$ .

Los tamaños relativos de las tres diferentes contribuciones pueden compararse empleando un histograma. La Figura A4.8 muestra los valores  $|u(y,x_i)|$  tomados de la Tabla A4.5.

La precisión es la mayor de las contribuciones a la incertidumbre de medida. Dado que esta componente se deriva de la variabilidad total en el método, serían necesarios experimentos adicionales para mostrar donde pueden hacerse mejoras. Por ejemplo, la incertidumbre podría reducirse significativamente homogeneizando todo el pan antes de tomar una muestra.

La incertidumbre expandida  $U(P_{op})$  se calcula multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura de 2:

$$U(P_{op}) = 0,34 \times P_{op} \times 2 = 0,68 \times P_{op}$$

Tabla A4.5: Incertidumbres en el análisis de pesticidas

	A	B	C	D	E
1			Precisión	Sesgo	Homogeneidad
2		Valor	1,0	0,9	1,0
3		Incertidumbre	0,27	0,043	0,2
4					
5	Precisión	1,0	1,27	1,0	1,0
6	Sesgo	0,9	0,9	0,943	0,9
7	Homogeneidad	1,0	1,0	1,0	1,2
8					
9	$P_{op}$	1,1111	1,4111	1,0604	1,333
10	$u(y, x_i)$		0,30	-0,0507	0,222
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0,1420	0,09	0,00257	0,04938
12					
13	$u(P_{op})$	0,377	(0,377/1,111 = 0,34 como una incertidumbre estándar relativa)		

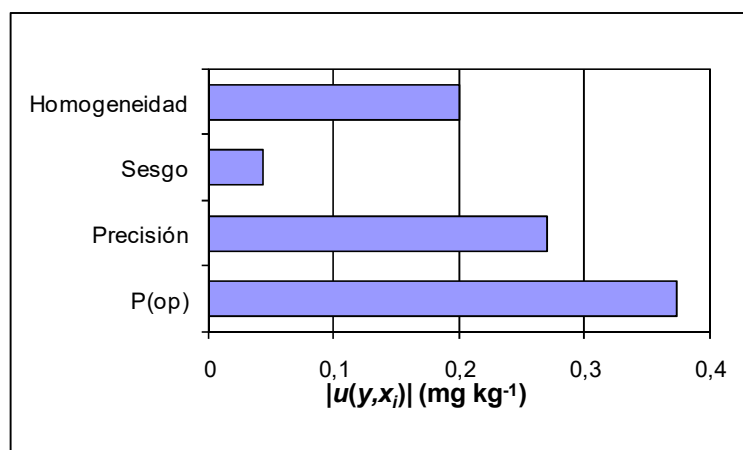
Los valores de los parámetros se introducen en la segunda fila de C2 a E2. Sus incertidumbres estándar se encuentran en la fila siguiente (C3:E3). La hoja de cálculo copia los valores de C2-E2 en la segunda columna de B5 a B7. El resultado con estos valores se da en B9 (=B5×B7/B6, basado en la ecuación Eq.A4.1). C5 muestra el término de precisión de C2 más su incertidumbre dada en C3. El resultado del cálculo que utiliza los valores C5:C7 aparece en C9. Las columnas D y E siguen un método similar. Los valores mostrados en la fila 10 (C10:E10) son las diferencias (con su signo) de las filas (C9:E9) menos el valor dado en B9. En la fila 11 (C11:E11) los valores de la fila 10 (C10:E10) están elevados al cuadrado y sumados para dar el valor que aparece en B11. B13 da la incertidumbre estándar combinada, que es la raíz cuadrada de B11.

### A4.6 Aspecto especial: Modelización de la falta de homogeneidad

Suponiendo que todo el analito en una muestra se puede extraer para el análisis con independencia de su estado, el peor de los casos para la falta de

homogeneidad es la situación en la que alguna parte o partes de una muestra contienen todo el analito. Más general, pero estrechamente

Figura A4.8: Incertidumbres en el análisis de pesticidas



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  están en la Tabla A4.5

relacionado, es el caso en el que dos niveles, digamos  $L_1$  y  $L_2$ , de la concentración del analito están presentes en diferentes partes del total de la muestra. El efecto de dicha falta de homogeneidad en el caso de un submuestreo aleatorio se puede estimar mediante un estadístico binomial. Los valores requeridos son la media  $\mu$  y la desviación estándar  $\sigma$  de la cantidad de material en  $n$  partes iguales seleccionadas al azar después de la separación. Estos valores vienen dados por

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = np_1 \cdot (l_1 - l_2) + nl_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = np_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

$l_1$  y  $l_2$  son la cantidad de sustancia en porciones de las zonas en la muestra que contienen la fracción total  $L_1$  y  $L_2$  respectivamente, de la cantidad total  $X$ , y  $p_1$  y  $p_2$  son la probabilidad de seleccionar porciones de esas zonas ( $n$  debe ser pequeño en comparación con el número total de porciones que conforman la selección).

Las cifras que se muestran arriba se calcularon de la siguiente manera, en el supuesto de que una muestra normal de pan es de aproximadamente  $12 \times 12 \times 24$  cm, usando una porción de tamaño  $2 \times 2 \times 2$  cm (con un total de 432 porciones) y asumiendo que 15 de tales porciones se seleccionan aleatoriamente y se homogenizan.

*Escenario (a)*

El material se limita a una sola cara grande (la parte superior) de la muestra.  $L_2$  por lo tanto es cero así como  $l_2$ ; y  $L_1=1$ . Cada porción que incluye parte de la superficie superior contendrá una cantidad  $l_1$  del material. Para las dimensiones dadas, claramente una de cada seis ( $2/12$ ) de las porciones cumplen este criterio,  $p_1$  es por lo tanto  $1/6$ , o  $0,167$ , y  $l_1$  es  $X/72$  (es decir, hay 72 porciones "superiores").

Esto da

$$\mu = 15 \times 0,167 \times l_1 = 2,5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,167 \times (1 - 0,167) \times l_1^2 = 2,08l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{2,08l_1^2} = 1,44l_1$$

$$\Rightarrow DER = \frac{\sigma}{\mu} = 0,58$$

NOTA: Para calcular el nivel  $X$  en la muestra completa,  $\mu$  se multiplica de nuevo por

$432/15$ , para dar una estimación de la media de  $X$  de

$$X = \frac{432}{15} \times 2,5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

Este resultado es típico de un muestreo aleatorio; el valor esperado de la media es exactamente el valor medio de la población. Para un muestreo aleatorio, no hay por lo tanto, ninguna contribución a la incertidumbre total además de la variabilidad entre series, expresada como  $\sigma$  o DER aquí

*Escenario (b)*

El material se distribuye de manera uniforme sobre toda la superficie. Siguiendo argumentos similares y suponiendo que todas las porciones de la superficie contienen la misma cantidad  $L_1$  de material,  $L_2$  es de nuevo cero, y  $p_1$  es, usando las dimensiones anteriores

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0,63$$

es decir,  $p_1$  es la fracción de la muestra en los 2 cm "exteriores". Utilizando los mismos supuestos entonces  $l_1 = X/272$ .

NOTA: El cambio en el valor del escenario (a)

Esto da:

$$\mu = 15 \times 0,63 \times l_1 = 9,5l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,63 \times (1 - 0,63) \times l_1^2 = 3,5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3,5l_1^2} = 1,87l_1$$

$$\Rightarrow DER = \frac{\sigma}{\mu} = 0,2$$

*Escenario (c)*

La cantidad de material cerca de la superficie se reduce a cero por evaporación u otras pérdidas. Este caso puede examinarse más sencillamente considerándolo como el opuesto del escenario (b), con  $p_1=0,37$  y  $l_1$  igual a  $X/160$ . Esto da

$$\mu = 15 \times 0,37 \times l_1 = 5,6l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times l_1^2 = 3,5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3,5 \times l_1^2} = 1,87l_1$$

$$\Rightarrow DER = \frac{\sigma}{\mu} = 0,33$$

Sin embargo, si la pérdida se extiende a una profundidad menor que el tamaño de la porción eliminada, como sería de esperar, cada porción contiene algo de material y por lo tanto  $l_1$  y  $l_2$  serían distintos de cero. Tomando el caso de que todas las porciones exteriores contienen un 50% del "centro" y un 50% de partes "externas" de la muestra

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X/296$$

$$\begin{aligned} \mu &= 15 \times 0,37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2 \\ &= 15 \times 0,37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20,6l_2 \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3,5l_2^2$$

dando un  $DER$  de  $1,87/20,6 = 0,09$

En el modelo actual, esto corresponde a una profundidad de 1 cm a través del cual se pierde material. En el examen de las muestras de pan

éstas presentan un grosor habitual de la corteza de 1 cm o menos, y teniendo presente que es la profundidad a la que se pierde el material de interés (la formación de la corteza inhibe las pérdidas por debajo de esta profundidad), se deduce que las variantes realistas en el escenario (c) darán valores de  $\sigma/\mu$  no mayores de 0,09.

NOTA: En este caso, la reducción en la incertidumbre surge porque la falta de homogeneidad se da en una escala más pequeña que la porción tomada para la homogeneización. En general, esto conducirá a una menor contribución a la incertidumbre. De ello se deduce que no es necesario hacer ningún modelado adicional para los casos en que un mayor número de pequeñas inclusiones (tales como granos incorporados en la mayor parte del pan) contengan cantidades desproporcionadas del material de interés. A condición de que la probabilidad de que tales inclusiones se incorporen a las porciones tomadas para la homogeneización sea lo suficientemente grande, la contribución a la incertidumbre no será superior a cualquiera de las calculadas en los escenarios anteriores.

## Ejemplo A5: Determinación de la liberación de cadmio de artículos de cerámica por espectrometría de absorción atómica

### Resumen

#### Objetivo

Se determina la cantidad de cadmio liberado de artículos de cerámica utilizando la espectrometría de absorción atómica. El procedimiento utilizado es el método normalizado definido en la norma BS 6748, en aplicación de la Directiva 84/500/EEC del Consejo Europeo.

#### Procedimiento de medición

En el diagrama de flujo (Figura A5.1) se indican las diferentes etapas para determinar la cantidad de cadmio liberado de artículos de cerámica.

#### Mensurando:

El mensurando es la masa de cadmio liberado por unidad de área de acuerdo con BS 6748 y se calcula para un determinado ítem de ensayo a partir de

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{\text{ácido}} \cdot f_{\text{tiempo}} \cdot f_{\text{temp}} \quad \text{mg dm}^{-2}$$

En la Tabla A5.1 se describen las variables.

#### Identificación de las fuentes de incertidumbre:

En el diagrama causa-efecto de la Figura A5.2 se muestran las fuentes de incertidumbre relevantes.

Figura A5.1: Procedimiento para metal extraíble

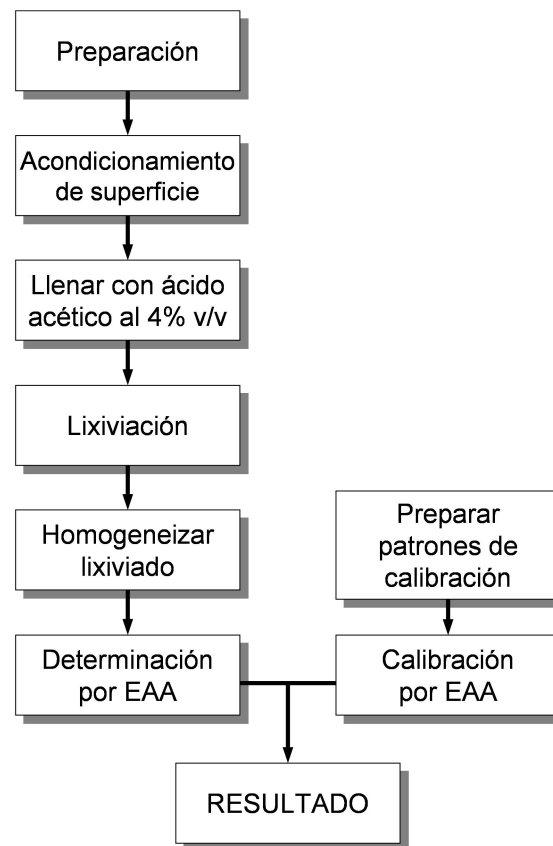


Tabla A5.1: Incertidumbres en la determinación de cadmio extraíble

	Descripción	Valor $x$	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$c_0$	Contenido de cadmio en la solución de extracción	0,26 mg L <sup>-1</sup>	0,018 mg L <sup>-1</sup>	0,069
$d$	Factor de dilución (si se utiliza)	1,0 <sup>Nota 1</sup>	0 <sup>Nota 1</sup>	0 <sup>Nota 1</sup>
$V_L$	Volumen del lixiviado	0,332 L	0,0018 L	0,0054
$a_v$	Área de superficie del líquido	5,73 dm <sup>2</sup>	0,19 dm <sup>2</sup>	0,033
$f_{\text{ácido}}$	Influencia de la concentración de ácido	1,0	0,0008	0,0008
$f_{\text{tiempo}}$	Influencia de la duración	1,0	0,001	0,001
$f_{\text{temp}}$	Influencia de la temperatura	1,0	0,06	0,06
$r$	Masa del cadmio lixiviado por unidad de área	0,015 mg dm <sup>-2</sup>	0,0014 mg dm <sup>-2</sup>	0,092

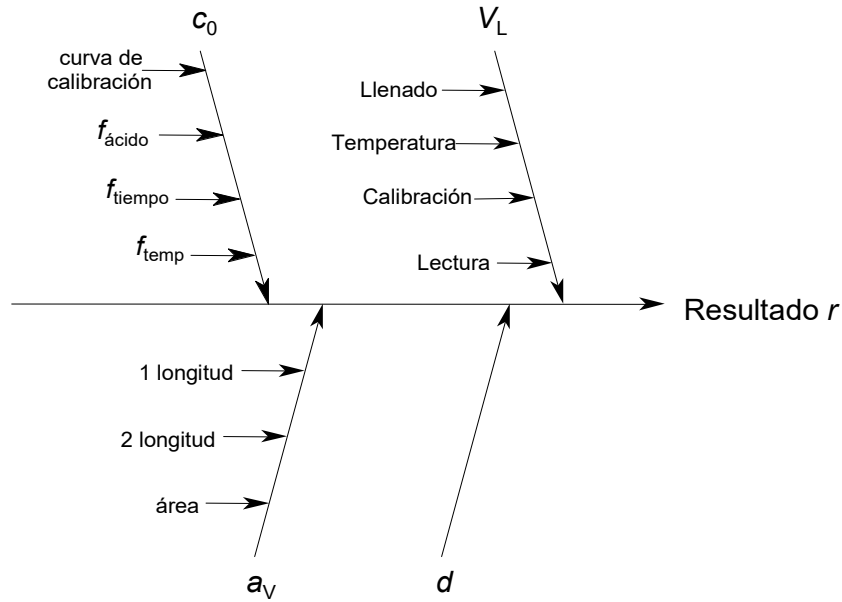
Nota 1: No se aplicó ninguna dilución en el presente ejemplo; por consiguiente,  $d$  es exactamente 1,0



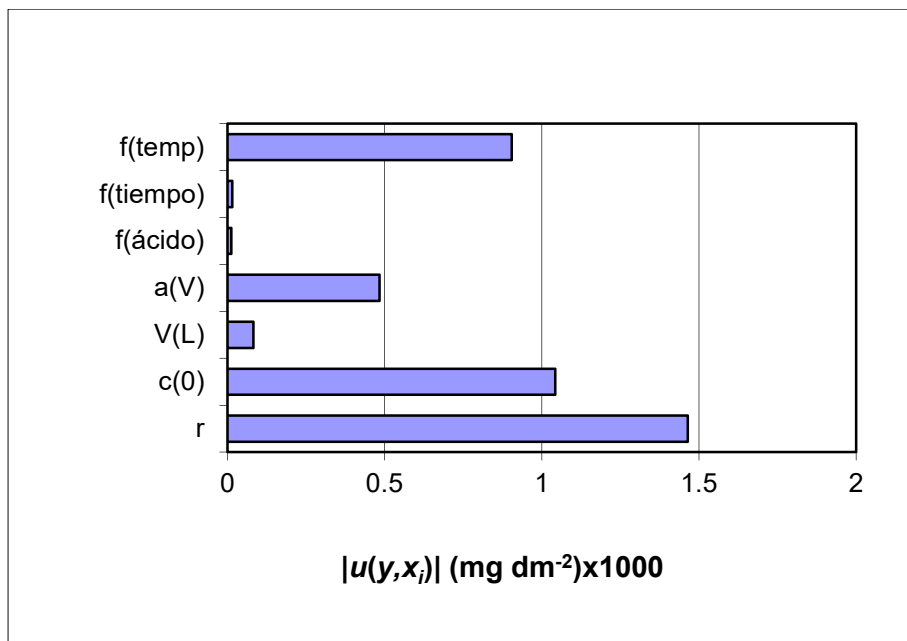
**Cuantificación de las fuentes de incertidumbre:**

Los tamaños de las diferentes contribuciones se dan en la Tabla A5.1 y se muestran mediante un diagrama en la Figura A5.2

**Figura A5.2: Fuentes de incertidumbre en la determinación de cadmio lixiviable**



**Figura A5.3: Incertidumbres en la determinación de cadmio lixiviable**



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  se toman de la Tabla A5.4

## Ejemplo A5: Determinación de la liberación de cadmio de artículos de cerámica por espectrometría de absorción atómica. Discusión detallada.

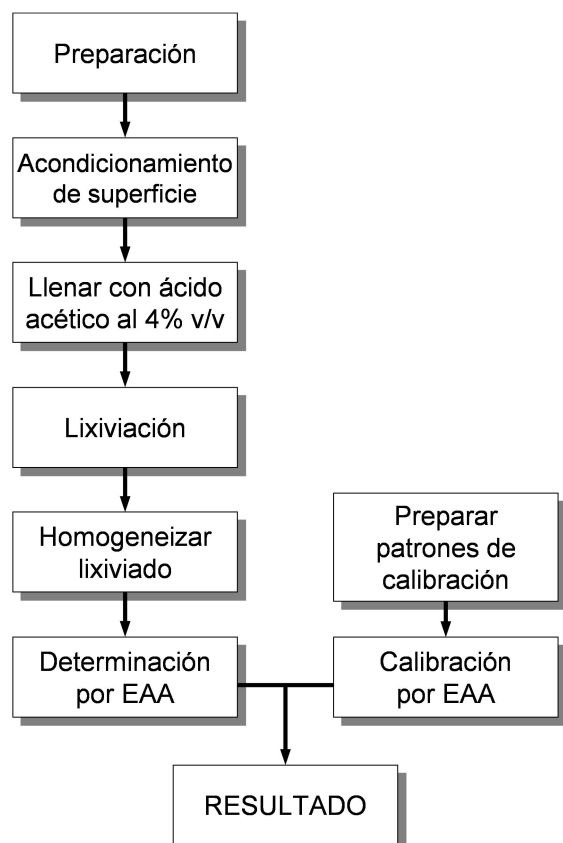
### A5.1 Introducción

Este ejemplo muestra la evaluación de la incertidumbre de un método normalizado ('empírico'); en este caso, la determinación de la liberación de metal de un artículo de cerámica de 'categoría 1' de acuerdo con la norma BS 6748, que sigue la Directiva 84/500/EEC del Consejo Europeo. El ensayo se utiliza para determinar por espectroscopia de absorción atómica (EAA) la cantidad de plomo o cadmio lixiviados a partir de la superficie de artículos de cerámica con una solución acuosa de ácido acético al 4 % v/v. Se espera que los resultados obtenidos con este método analítico solo se comparen con otros resultados obtenidos mediante el mismo método.

### A5.2 Paso 1: Especificación

En la norma británica BS 6748:1986 "Límites de liberación de metal de artículos de cerámica, vidrio, vitrocerámica y esmalte vítreo", se proporciona el procedimiento completo y esto constituye la especificación para el mensurando. Aquí solamente se da una descripción general.

Figura A5.4: Procedimiento para metal extraíble



#### A5.2.1 Especificaciones para equipos y reactivos

Las especificaciones para reactivos que afectan el estudio de la incertidumbre son:

- Solución recién preparada de ácido acético glacial al 4 % v/v en agua, obtenida por dilución de 40 mL de ácido acético glacial hasta 1 L.
- Una solución patrón de plomo de  $(1000 \pm 1)$  mg L<sup>-1</sup> en ácido acético al 4 % v/v.
- Una solución patrón de cadmio de  $(500 \pm 0,5)$  mg L<sup>-1</sup> en ácido acético al 4 % v/v.

Se requiere que el material de vidrio de laboratorio sea al menos de clase B y que no libere niveles detectables de plomo o cadmio en ácido acético al 4 % v/v durante el procedimiento de ensayo. Se requiere que el espectrofotómetro de absorción atómica tenga límites de detección como máximo de 0,2 mg L<sup>-1</sup> para plomo y 0,02 mg L<sup>-1</sup> para cadmio.

#### A5.2.2 Procedimiento

En la Figura A5.4 se ilustra de manera esquemática el procedimiento general. Las especificaciones que afectan la estimación de la incertidumbre son:

- La muestra se atempera a  $(22 \pm 2)$  °C. Cuando sea apropiado (artículos de la 'categoría 1', como en este ejemplo), se determina el área de superficie. Para este ejemplo se obtuvo una área de superficie de 5,73 dm<sup>2</sup> (Las Tablas A5.1 y A5.3 incluyen los valores experimentales para el ejemplo).
- La muestra atemperada se llena con solución ácida al 4 % v/v a  $(22 \pm 2)$  °C hasta una distancia máxima de 1 mm desde el punto de rebose, medido desde el borde superior de la muestra, o hasta una distancia máxima de 6 mm desde el borde extremo de una muestra con un borde plano o inclinado.
- Se registra la cantidad requerida o utilizada de ácido acético al 4 % v/v con una exactitud de  $\pm 2$  % (en este ejemplo se utilizó 332 mL de ácido acético).
- Se deja reposar la muestra a  $(22 \pm 2)$  °C durante 24 horas (en un lugar oscuro si se determina cadmio) evitando la pérdida por evaporación.

v) Después del reposo, la solución se agita lo necesario para lograr la homogeneización, y se toma una porción de ensayo, que se diluye por un factor  $d$  si es necesario, y es analizada por absorción atómica, utilizando longitudes de onda apropiadas y, en este ejemplo, una curva de calibración por mínimos cuadrados.

vi) Se calcula el resultado (ver más abajo) y se reporta como la cantidad de plomo y/o cadmio en el volumen total de la solución de extracción, expresado en miligramos de plomo o cadmio por decímetro cuadrado de área de superficie para artículos de la categoría 1 o miligramos de plomo o cadmio por litro del volumen para artículos de la categoría 2 y 3.

NOTA: La norma BS 6748: 1986 puede obtenerse por correo en Atención al cliente de BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL England ☎ +44 (0) 208 996 9001

### A5.3 Paso 2: Identidad y análisis de las fuentes de incertidumbre

El paso 1 describe un ‘método empírico’. Si se utiliza este método dentro de su campo de aplicación definido, el sesgo del método es definido como cero. Por lo tanto, la estimación del sesgo se relaciona con el desempeño del laboratorio y no con el sesgo inherente al método. Puesto que no hay disponible ningún material de referencia certificado para este método normalizado, el control global del sesgo está relacionado con el control de los parámetros del método que influyen en el resultado. Estas magnitudes de influencia son el tiempo, la temperatura, la masa y los volúmenes, etc.

La concentración  $c_0$  de plomo o cadmio en el ácido acético después de la dilución se determina por espectrometría de absorción atómica y se calcula utilizando

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \quad \text{mg L}^{-1}$$

donde

$c_0$  concentración de plomo o cadmio en la solución de extracción [mg L<sup>-1</sup>]

$A_0$  absorbancia del metal en el extracto de la muestra

$B_0$  ordenada en el origen de la curva de calibración

$B_1$  pendiente de la curva de calibración

Para recipientes de la categoría 1 el método empírico requiere que el resultado sea expresado

como masa  $r$  de plomo o cadmio lixiviado por unidad de área.  $r$  está expresada por

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \quad \text{mg dm}^{-2}$$

donde los parámetros adicionales son

$r$  masa de Cd o Pb lixiviado por unidad de área [mg dm<sup>-2</sup>]

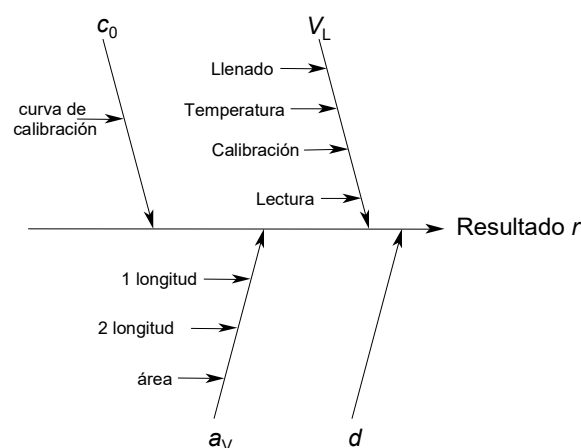
$V_L$  el volumen del lixiviado [L]

$a_v$  el área de superficie del menisco de líquido [dm<sup>2</sup>]

$d$  factor por el cual se diluyó la muestra

La primera parte de la ecuación anterior del mensurando se utiliza para elaborar el diagrama causa-efecto básico (Figura A5.5).

Figura A5.5: Diagrama causa-efecto inicial



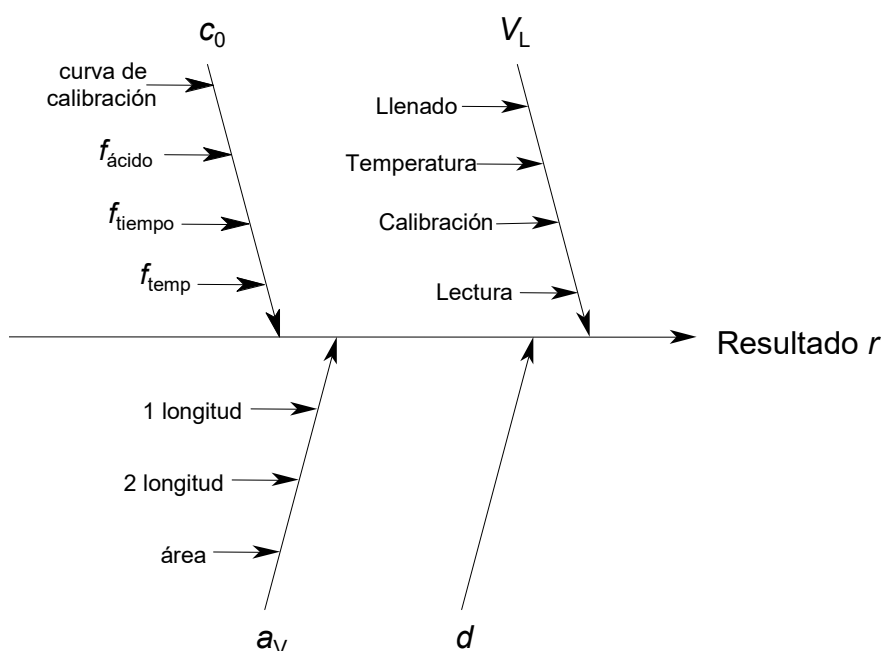
No existe ningún material de referencia certificado para este método empírico con el cual evaluar el desempeño del laboratorio. Por lo tanto, se deben considerar todas las magnitudes de influencia posibles, tales como la temperatura, el tiempo del proceso de lixiviación y la concentración de ácido. Para incluir las magnitudes de influencia adicionales, se amplía la ecuación mediante los respectivos factores de corrección que conducen a

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp}$$

Estos factores adicionales también se incluyen en el diagrama causa-efecto revisado (Figura A5.6), asociados como efectos sobre  $c_0$ .

NOTA: El margen permitido por la norma en la temperatura es un caso de una incertidumbre que surge como resultado de la especificación incompleta del mensurando. Tener en cuenta el efecto de la temperatura permite la estimación del rango de resultados que se

Figura A5.6: Diagrama causa-efecto añadiendo suposiciones ocultas (factores de corrección)



podrían reportar mientras se cumpla con el método empírico en la medida de lo posible. Así, de modo particular, las variaciones en el resultado producidas por las diferentes temperaturas de operación dentro del rango no se pueden describir razonablemente como sesgo puesto que representan los resultados obtenidos de acuerdo con la especificación.

### A5.4 Paso 3: Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

El objetivo de este paso es cuantificar la incertidumbre que proviene de cada una de las fuentes previamente identificadas. Esto puede hacerse utilizando datos experimentales o a partir de suposiciones bien fundamentadas.

#### Factor de dilución d

Para el presente ejemplo no es necesaria ninguna dilución de la solución de lixiviación; por lo tanto, no se requiere tener en cuenta ninguna contribución a la incertidumbre.

#### Volumen VL

**Llenado:** El método empírico requiere que se llene el recipiente ‘hasta una distancia máxima de 1 mm desde el borde’ o, para un artículo poco profundo con borde inclinado, hasta una distancia máxima de 6 mm desde el borde extremo. Para un utensilio típico para beber o de cocina, aproximadamente cilíndrico, 1 mm representará

alrededor de 1 % de la altura del recipiente. Por lo tanto, el recipiente estará  $(99,5 \pm 0,5) \%$  lleno (es decir,  $V_L$  será aproximadamente  $0,995 \pm 0,005$  del volumen del recipiente).

**Temperatura:** La temperatura del ácido acético debe ser  $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . Este rango de temperatura lleva a una incertidumbre en el volumen determinado, debido a una expansión de volumen del líquido que es considerablemente mayor en comparación con la del recipiente. La incertidumbre estándar de un volumen de 332 mL, asumiendo una distribución de temperatura rectangular, es

$$\frac{2,1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0,08 \text{ mL}$$

**Lectura:** Se debe registrar el volumen  $V_L$  utilizado con una aproximación de 2 %; en la práctica, el uso de una probeta graduada permite una inexactitud de aproximadamente 1 % (es decir,  $0,01V_L$ ). La incertidumbre estándar se calcula asumiendo una distribución triangular.

**Calibración:** Se calibra el volumen de acuerdo con la especificación del fabricante dentro del rango de  $\pm 2,5$  mL para una probeta graduada de 500 mL. La incertidumbre estándar se obtiene asumiendo una distribución triangular.

Para este ejemplo, se determina un volumen de 332 mL y se combinan las cuatro componentes de la incertidumbre de acuerdo a

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0,005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,08)^2 + \left(\frac{0,01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2,5}{\sqrt{6}}\right)^2}$$

$$= 1,83 \text{ mL}$$

Concentración de cadmio  $c_0$

Se calcula la cantidad de cadmio lixiviado utilizando una curva de calibración preparada manualmente. Para este propósito se prepararon cinco patrones de calibración, con concentraciones de 0,1 mg L<sup>-1</sup>; 0,3 mg L<sup>-1</sup>; 0,5 mg L<sup>-1</sup>; 0,7 mg L<sup>-1</sup> y 0,9 mg L<sup>-1</sup>, a partir de un patrón de referencia de cadmio de (500 ± 0,5) mg L<sup>-1</sup>. El procedimiento de ajuste lineal por mínimos cuadrados utilizado supone que las incertidumbres de los valores de la abscisa son considerablemente menores que las incertidumbres de los valores de la ordenada. Por lo tanto, los procedimientos habituales de cálculo de la incertidumbre para  $c_0$  únicamente reflejan la incertidumbre debida a la variación aleatoria de la absorbancia y no la incertidumbre de los patrones de calibración ni las correlaciones inevitables inducidas por la dilución sucesiva a partir de la misma disolución. El Apéndice E.3 proporciona una orientación sobre el tratamiento, si es necesario, de las incertidumbres en los valores de referencia; sin embargo, en este caso la incertidumbre de los patrones de calibración es lo suficientemente pequeña y puede ser despreciada.

Se midieron los cinco patrones de calibración tres veces cada uno, obteniéndose los resultados de la

**Tabla A5.1: Resultados de calibración**

Concentración [mg L <sup>-1</sup> ]	Absorbancia (réplicas)		
	1	2	3
0,1	0,028	0,029	0,029
0,3	0,084	0,083	0,081
0,5	0,135	0,131	0,133
0,7	0,180	0,181	0,183
0,9	0,215	0,230	0,216

Tabla A5.2. La curva de calibración está expresada por

$$A_i = c_i \cdot B_1 + B_0 + e_i$$

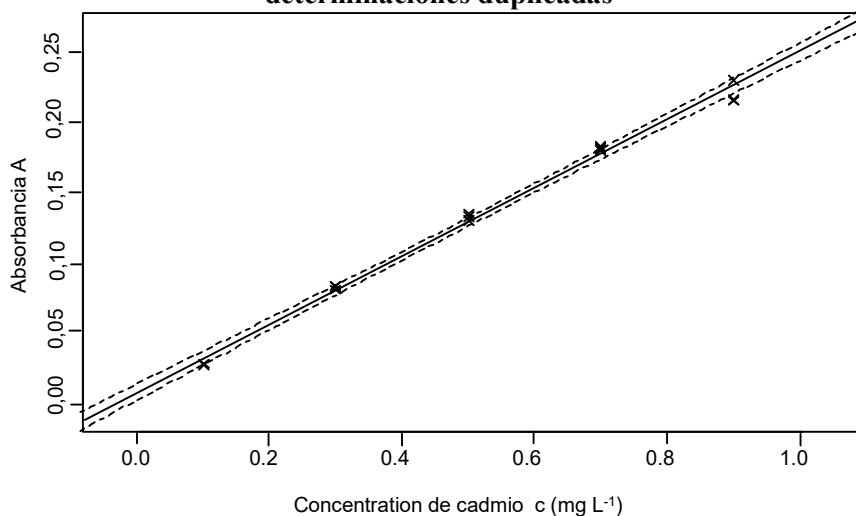
donde

- $A_j$  *i*ésima medición de absorbancia
- $c_i$  concentración del patrón de calibración correspondiente a la *i*ésima medición de absorbancia
- $B_1$  pendiente
- $B_0$  ordenada en el origen
- $e_i$  el error residual

y los resultados del ajuste lineal por mínimos cuadrados son

	Valor	Desviación estándar
$B_1$	0,2410	0,0050
$B_0$	0,0087	0,0029

**Figura A5.7: Ajuste lineal por mínimos cuadrados e intervalo de incertidumbre para determinaciones duplicadas**



Las líneas de trazos muestran el intervalo de confianza de 95 % para la línea.

con un coeficiente de correlación  $r$  de 0,997. La recta de ajuste se muestra en la Figura A5.7. La desviación estándar residual  $S$  es 0,005486. Aunque existe evidencia de una ligera curvatura, en este caso el modelo lineal y la desviación estándar residual fueron considerados suficientes.

Se midió dos veces la solución lixiviada de la muestra, conduciendo a una concentración  $c_0$  de 0,26 mg L<sup>-1</sup>. En el Apéndice E.4, se describe de manera detallada el cálculo de la incertidumbre  $u(c_0)$  asociada con el procedimiento de ajuste lineal por mínimos cuadrados. Por consiguiente, aquí se da solamente una breve descripción de los diferentes pasos del cálculo.

$u(c_0)$  está expresada por

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$= \frac{0,005486}{0,241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0,26 - 0,5)^2}{1,2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0,018 \text{ mg L}^{-1}$$

con la desviación estándar residual  $S$  expresada por

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} = 0,005486$$

(que tiene unidades de mg L<sup>-1</sup>) y

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1,2$$

(que tiene unidades de (mg L<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>) donde

- $B_1$  pendiente
- $p$  número de mediciones para determinar  $c_0$
- $n$  número de mediciones para la calibración
- $c_0$  concentración determinada de cadmio de la solución lixiviada
- $\bar{c}$  valor medio de los diferentes patrones de calibración ( $n$  número de mediciones)
- $i$  índice del número de patrones de calibración
- $j$  índice del número de mediciones para obtener la curva de calibración

#### Área $a_v$

*Medición de longitud:* De acuerdo con la Directiva 84/500/CEE, se toma el área de superficie de un artículo de la categoría 1 como el área del menisco de líquido formado cuando se llena como se indica previamente. Se calculó, a partir del diámetro medido  $d=2,70$  dm, que el área

de superficie total  $a_v$  para el recipiente de muestra era  $a_v = \pi d^2/4 = 3,142 \times (2,77/2)^2 = 5,73 \text{ dm}^2$ . Puesto que el artículo es aproximadamente circular pero no perfectamente regular, se estima que las mediciones tienen una aproximación de 2 mm con un intervalo de confianza de 95 %. Esto da una incertidumbre de medición dimensional estimada de 1 mm (0,01 dm) después de dividir el valor anterior entre 1,96. El cálculo del área involucra el cuadrado del diámetro  $d$ , de manera que la incertidumbre combinada no puede obtenerse aplicando las reglas simples de la sección 8.2.6. Por el contrario, es necesario obtener la incertidumbre estándar del área total que proviene de la incertidumbre de  $d$  aplicando el método del párrafo 8.2.2 o utilizando métodos numéricos. El uso del método de Kragten (Apéndice E.2) proporciona una incertidumbre estándar de  $a_v$  que proviene de la incertidumbre en  $d$  de 0,042 dm<sup>2</sup>.

*Efecto de la forma en la estimación del área:* Puesto que el artículo no tiene una forma geométrica perfecta, también hay una incertidumbre en cualquier cálculo del área; en este ejemplo, se calcula que esto aporta un 5 % adicional con un intervalo de confianza de 95 %, es decir, una incertidumbre estándar del área de  $5,73 \times 0,05/1,96 = 0,146 \text{ dm}^2$ .

Estas dos contribuciones a la incertidumbre se combinan para dar

$$u(a_v) = \sqrt{0,042^2 + 0,146^2} = 0,19 \text{ dm}^2$$

#### Efecto de la temperatura $f_{\text{temp}}$

Se han realizado varios estudios del efecto de la temperatura en la liberación de metal de artículos de cerámica<sup>(1-5)</sup>. En general, el efecto de la temperatura es considerable y se observa un incremento casi exponencial de la liberación de metal con la temperatura hasta alcanzar los valores límites. Únicamente un estudio<sup>1</sup> ha mostrado indicios de efectos en el rango de 20 °C a 25 °C. A partir de la información gráfica presentada, el cambio en la liberación de metal con una temperatura cercana a 25 °C es aproximadamente lineal, con una gradiente de aproximadamente 5 % °C<sup>-1</sup>. Para el rango de  $\pm 2$  °C permitido por el método empírico, esto conduce a un factor  $f_{\text{temp}}$  de  $1 \pm 0,1$ . La conversión de esto a una incertidumbre estándar da lo siguiente, asumiendo una distribución rectangular:

$$u(f_{\text{temp}}) = 0,1/\sqrt{3} = 0,06$$

Efecto del tiempo  $f_{\text{tiempo}}$

Para un proceso relativamente lento como la lixiviación, la cantidad lixiviada será aproximadamente proporcional al tiempo en el caso de pequeños cambios en el tiempo. Krinitz y Franco<sup>1</sup> determinaron un cambio medio de la concentración durante las últimas seis horas de lixiviación de aproximadamente 1,8 mg L<sup>-1</sup> en 86 mg L<sup>-1</sup>, es decir, aproximadamente 0,3 %/h. Por lo tanto, para un tiempo de (24 ± 0,5)h  $c_0$  requerirá una corrección mediante un factor  $f_{\text{tiempo}}$  de  $1 \pm (0,5 \times 0,003) = 1 \pm 0,0015$ . Esta es una distribución rectangular que conduce a la incertidumbre estándar

$$u(f_{\text{time}}) = 0,0015 / \sqrt{3} \cong 0,001.$$

Concentración del ácido  $f_{\text{ácido}}$

Un estudio del efecto de la concentración de ácido en la liberación de plomo mostró que una concentración variable de 4 % v/v a 5 % v/v incrementó el plomo liberado de un determinado lote de cerámica de 92,9 mg L<sup>-1</sup> a 101,9 mg L<sup>-1</sup>, es decir, un cambio en  $f_{\text{ácido}}$  de  $(101,9 - 92,9) / 92,9 = 0,097$  o próximo a 0,1. Otro estudio, que utilizó un método de lixiviación en caliente, mostró un cambio similar (cambio de 50 % en el plomo extraído debido a un cambio de 2% v/v a 6 % v/v)<sup>3</sup>. Asumir este efecto como aproximadamente lineal con la concentración de ácido proporciona un cambio estimado en  $f_{\text{ácido}}$  de aproximadamente 0,1 por cambio de % v/v en la concentración de ácido. En otro experimento, se han establecido la concentración y su incertidumbre estándar utilizando la titulación con una concentración normalizada de NaOH (3,996 % v/v  $u = 0,008$  % v/v). Asumir la incertidumbre de 0,008 % v/v en la concentración de ácido sugiere una incertidumbre para  $f_{\text{ácido}}$  de  $0,008 \times 0,1 = 0,0008$ . Como la incertidumbre en la concentración de ácido ya está expresada como una incertidumbre estándar, este valor puede utilizarse directamente como la incertidumbre asociada con  $f_{\text{ácido}}$ .

NOTA: En principio, el valor de la incertidumbre tendría que ser corregido por la suposición de que el único estudio antes mencionado es lo suficientemente representativo para todas las cerámicas. Sin embargo, el valor actual da una estimación razonable de la magnitud de la incertidumbre.

**A5.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada**

La cantidad de cadmio lixiviado por unidad de área, asumiendo que no hay ninguna dilución, está expresada por

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{\text{acid}} \cdot f_{\text{time}} \cdot f_{\text{temp}} \quad \text{mg dm}^{-2}$$

En la Tabla A5.3 se recopilan los valores intermedios y sus incertidumbres estándar. Utilizando esos valores

$$r = \frac{0,26 \times 0,332}{5,73} \times 1,0 \times 1,0 \times 1,0 = 0,015 \text{ mg dm}^{-2}$$

Para calcular la incertidumbre estándar combinada de una expresión multiplicativa (como la anterior), se utilizan las incertidumbres estándar de cada componente como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(r)}{r} &= \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_v)}{a_v}\right)^2} \\ &\quad \sqrt{\left(\frac{u(f_{\text{acid}})}{f_{\text{acid}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{time}})}{f_{\text{time}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{temp}})}{f_{\text{temp}}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,069^2 + 0,0054^2 + 0,033^2} \\ &\quad \sqrt{+ 0,0008^2 + 0,001^2 + 0,06^2} = 0,097 \\ \Rightarrow u_c(r) &= 0,097 r = 0,0015 \text{ mg dm}^{-2} \end{aligned}$$

En la Tabla A5.4 se muestra el enfoque más sencillo de hoja de cálculo para calcular la incertidumbre estándar combinada. En el Apéndice E se presenta una descripción del método.

En la Figura A5.8 se ilustran las contribuciones de los diferentes parámetros y magnitudes de influencia a la incertidumbre de medición, comparando el tamaño de cada una de las contribuciones (C13:H13 de la Tabla A5.4) con la incertidumbre combinada (B16).

La incertidumbre expandida  $U(r)$  se obtiene aplicando un factor de cobertura de 2

$$U_r = 0,0015 \times 2 = 0,003 \text{ mg dm}^{-2}$$

De este modo, la cantidad de cadmio liberado que se ha medido de acuerdo con BS 6748:1986 es

$$(0,015 \pm 0,003) \text{ mg dm}^{-2}$$

donde la incertidumbre declarada se calcula utilizando un factor de cobertura de 2.

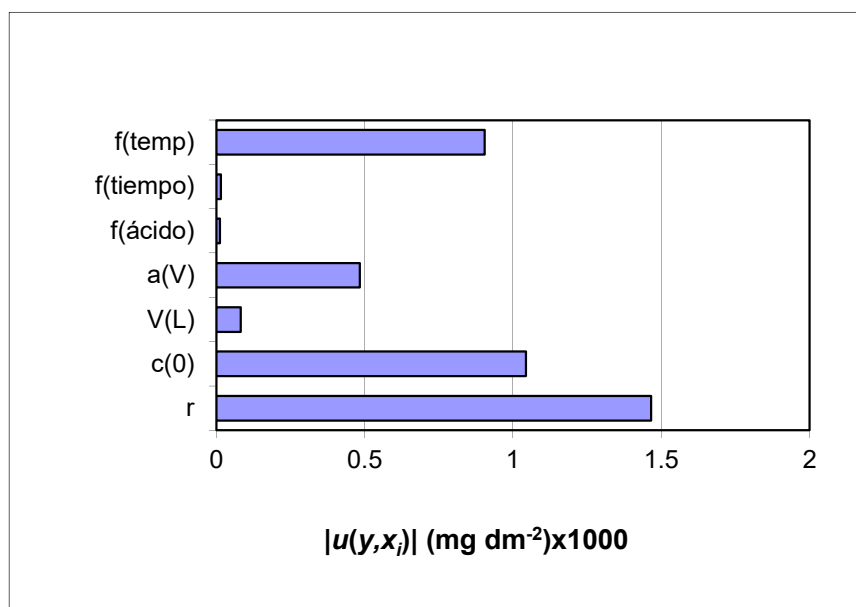
**A5.6 Referencias para el ejemplo 5**

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56** 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J. H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T. D. Seht, S. Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 (1973)
5. J. H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

**Tabla A5.3: Valores intermedios e incertidumbres para el análisis de cadmio lixiviable**

	Descripción	Valor	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
$c_0$	Contenido de cadmio en la solución de extracción	0,26 mg L <sup>-1</sup>	0,018 mg L <sup>-1</sup>	0,069
$V_L$	Volumen del lixiviado	0,332 L	0,0018 L	0,0054
$a_v$	Área de superficie del líquido	5,73 dm <sup>2</sup>	0,19 dm <sup>2</sup>	0,033
$f_{\text{ácido}}$	Influencia de la concentración de ácido	1,0	0,0008	0,0008
$f_{\text{tiempo}}$	Influencia del tiempo	1,0	0,001	0,001
$f_{\text{temp}}$	Influencia de la temperatura	1,0	0,06	0,06

**Figura A5.8: Incertidumbres en la determinación de cadmio lixiviable**



Los valores de  $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$  se toman de la Tabla A5.4



Tabla A5.4: Cálculo de la incertidumbre mediante hoja de cálculo para el análisis de cadmio lixiviable

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			$c_0$	$V_L$	$a_v$	$f_{\text{ácido}}$	$f_{\text{tiempo}}$	$f_{\text{temp}}$
2		valor	0,26	0,332	10,01	1	1	1
3		incertidumbre	0,018	0,0018	0,27	0,0008	0,001	0,06
4								
5	$c_0$	0,26	0,278	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
6	$V_L$	0,332	0,332	0,3338	0,332	0,332	0,332	0,332
7	$a_v$	5,73	5,73	5,73	5,92	5,73	5,73	5,73
8	$f_{\text{ácido}}$	1	1	1	1	1,0008	1	1
9	$f_{\text{tiempo}}$	1	1	1	1	1	1,001	1
10	$f_{\text{temp}}$	1	1	1	1	1	1	1,06
11								
12	$r$	0,015065	0,016108	0,015146	0,014581	0,015077	0,015080	0,015968
13	$u(y, x_i)$		0,001043	0,000082	-0,000483	0,000012	0,000015	0,000904
14	$u(y)^2$ , $u(y, x_i)^2$	2,15E-06	1,09E-06	6,67E-09	2,34E-07	1,45E-10	2,27E-10	8,17E-07
15								
16	$u_c(r)$	0,001465						

Se ingresan los valores de los parámetros en la segunda fila desde C2 hasta H2, y sus incertidumbres estándar en la fila de abajo (C3:H3). La hoja de cálculo copia los valores de C2:H2 en la segunda columna (B5:B10). Utilizando estos valores, se muestra el resultado ( $r$ ) en B12. C5 muestra el valor de  $c_0$  a partir de C2 más su incertidumbre indicada en C3. En C12 se muestra el resultado del cálculo utilizando los valores C5:C10. Las columnas D y H siguen un procedimiento similar. La fila 13 (C13:H13) muestra las diferencias (con su correspondiente signo) de la fila (C12:H12) menos el valor indicado en B12. En la fila 14 (C14:H14), los valores de la fila 13 (C13:H13) son elevados al cuadrado y sumados para obtener el valor mostrado en B14. B16 da la incertidumbre estándar combinada, que es la raíz cuadrada de B14.

## Ejemplo A6: Determinación de fibra bruta en alimentos para animales

### Resumen

#### Objetivo

Determinación de fibra bruta mediante un método normalizado reglamentario.

#### Procedimiento de medición

El procedimiento de medición es un procedimiento normalizado que involucra los pasos generales descritos en la Figura A6.1. Éstos se repiten para un blanco de muestra para obtener una corrección por blanco.

#### Mensurando

El contenido de fibra como porcentaje en peso de la muestra,  $C_{\text{fibra}}$ , está expresado por:

$$C_{\text{fibra}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

Donde:

- $a$  es la masa (g) de la muestra. (aproximadamente 1 g)
- $b$  es la pérdida de masa (g) después de la calcinación durante la determinación;
- $c$  es la pérdida de masa (g) después de la calcinación durante el ensayo del blanco.

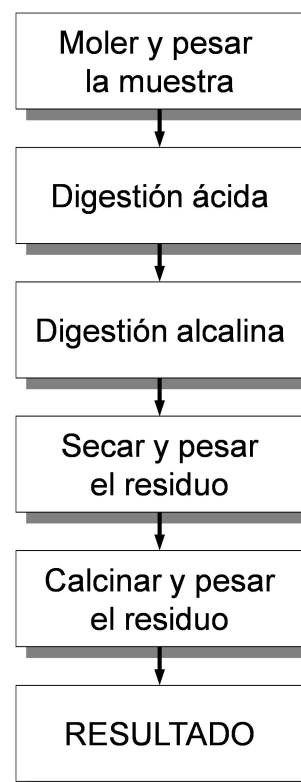
#### Identificación de las fuentes de incertidumbre

Se proporciona un diagrama causa-efecto completo como la Figura A6.9.

#### Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

Los experimentos de laboratorio mostraron que el método se aplicaba in-house de tal manera que justificaba plenamente la adopción de los datos de

Figura A6.1: Determinación de fibra.



reproducibilidad del estudio colaborativo. En general, ninguna otra contribución era significativa. A niveles bajos fue necesario añadir una tolerancia para el procedimiento específico de secado que se utilizó. A continuación, se presentan las estimaciones de la incertidumbre resultantes (como incertidumbres estándar) (Tabla A6.1).

Tabla A6.1: Incertidumbres estándar combinadas

Contenido de fibra (% m/m)	Incertidumbre estándar $u_c(C_{\text{fibra}})$ (% m/m)	Incertidumbre estándar relativa $u_c(C_{\text{fibra}}) / C_{\text{fibra}}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

## Ejemplo A6: Determinación de fibra bruta en alimentos para animales. Discusión detallada

### A6.1 Introducción

La fibra bruta es definida en el alcance del método como la cantidad de sustancias orgánicas libres de grasa que es insoluble en medios ácidos y alcalinos. El procedimiento está normalizado y sus resultados se utilizan directamente. Los cambios en el procedimiento modifican el mensurando; por consiguiente, este es un ejemplo de un método definido experimentalmente (empírico).

Para este método reglamentario estaban disponibles datos del estudio colaborativo (repetibilidad y reproducibilidad). Los experimentos de precisión descritos se planificaron como parte de la evaluación in-house del desempeño del método. No hay ningún material de referencia adecuado disponible para este método (es decir, certificado mediante el mismo método).

### A6.2 Paso 1: Especificación

La especificación del mensurando para métodos analíticos más exhaustivos se realiza mejor mediante una descripción completa de las diferentes etapas del método analítico y proporcionando la ecuación del mensurando.

#### Procedimiento

En la Figura A6.2 se resume el procedimiento, un proceso complejo de digestión, filtración, secado, calcinación y pesaje, que también se repite para un crisol con blanco de muestra. El propósito es digerir la mayoría de componentes, dejando atrás todo el material no digerido. Se calcina el material orgánico, dejando un residuo inorgánico. La diferencia entre el peso del residuo orgánico/inorgánico seco y el peso del residuo calcinado es el "contenido de fibra". Las principales etapas son:

- i) Moler la muestra hasta que pase por tamiz de 1 mm.
- ii) Pesar 1 g de la muestra en un crisol previamente pesado.
- iii) Añadir un conjunto de reactivos para digestión ácida en concentraciones y volúmenes establecidos. Llevar a ebullición

durante un tiempo normalizado establecido, filtrar y lavar el residuo.

- iv) Añadir reactivos estándar para digestión alcalina y llevar a ebullición durante el tiempo requerido, filtrar, lavar y enjuagar con acetona.
- v) Secar hasta peso constante a una temperatura normalizada (el término "peso constante" no está definido en el método publicado; tampoco se indican otras condiciones de secado como circulación de aire o dispersión del residuo).
- vi) Registrar el peso del residuo seco.
- vii) Calcinar a una temperatura establecida hasta "peso constante" (en la práctica se logra calcinando durante un tiempo establecido decidido después de estudios in-house).
- viii) Pesar el residuo calcinado y calcular el contenido de fibra por diferencia, después de restar el peso del residuo determinado para el crisol con blanco de muestra.

#### Mensurando

El contenido de fibra como porcentaje en peso de la muestra,  $C_{\text{fibra}}$ , está expresado por:

$$C_{\text{fibra}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

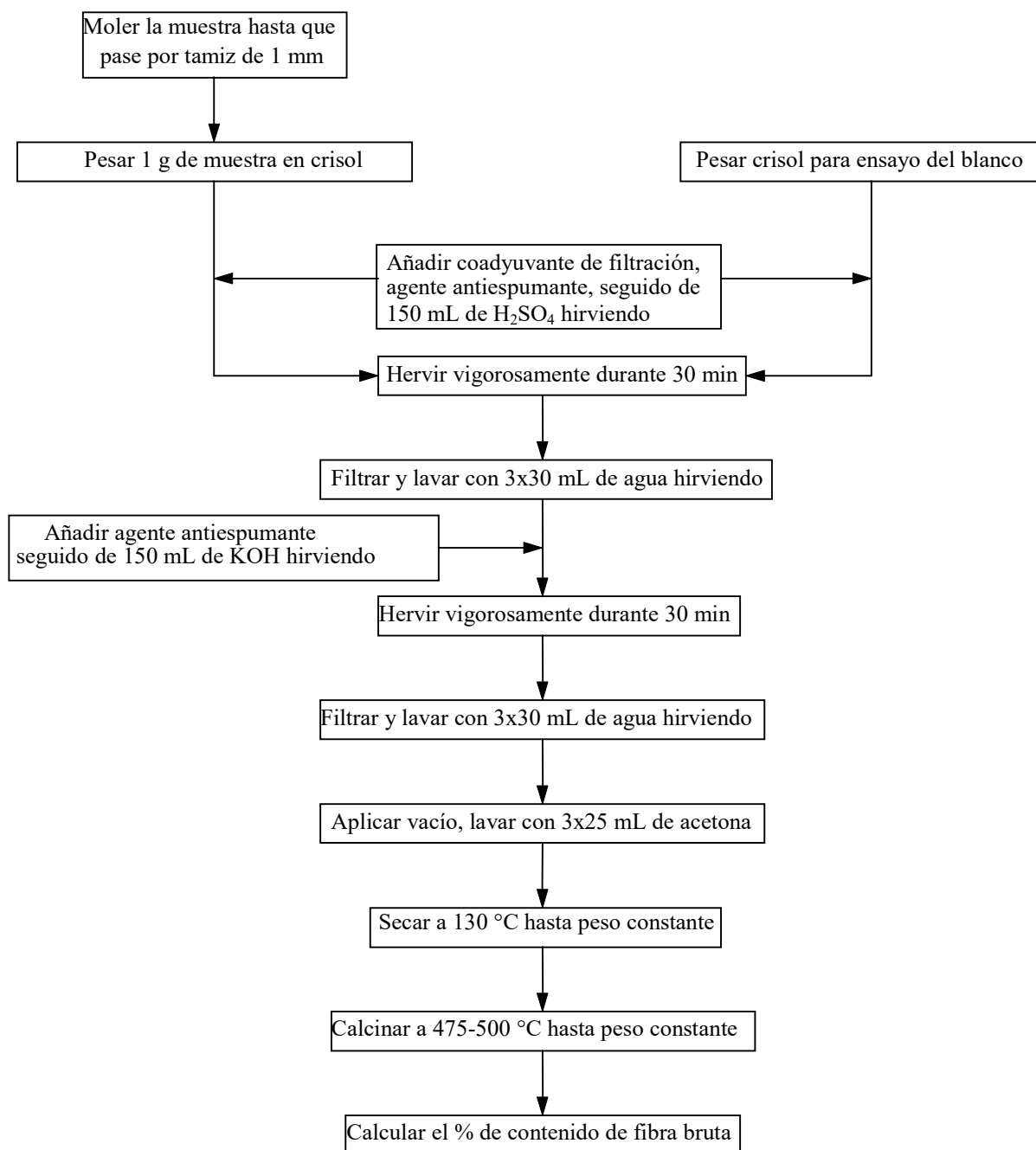
Donde:

- $a$  es la masa (g) de la muestra. Se toma aproximadamente 1 g de muestra para el análisis.
- $b$  es la pérdida de masa (g) después de la calcinación durante la determinación.
- $c$  es la pérdida de masa (g) después de la calcinación durante el ensayo del blanco.

### A6.3 Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre

Se identificaron varias fuentes de incertidumbre, que se muestran en el diagrama causa-efecto del método (ver Figura A6.9). Se simplificó este diagrama para eliminar la duplicación siguiendo los procedimientos del Apéndice D; esto, junto con la eliminación de componentes poco significativas (en particular, la calibración y

**Figura A6.2: Diagrama de flujo que ilustra las etapas del método reglamentario para la determinación de fibra en alimentos para animales**



linealidad de la balanza), conduce al diagrama causa-efecto simplificado de la Figura A6.10.

Puesto que estaban disponibles datos previos de estudios colaborativos e in-house para el método, el uso de estos datos está estrechamente relacionado con la evaluación de las diferentes

contribuciones a la incertidumbre y, se abordan a continuación.

#### **A6.4 Paso 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

##### *Resultados del estudio colaborativo*

El método ha sido objeto de un estudio

colaborativo. En el estudio se analizaron cinco alimentos diferentes que representan concentraciones típicas de fibra y grasa. Los participantes en el estudio realizaron todas las etapas del método, incluyendo la molienda de las muestras. En la Tabla A6.2 se presentan los resultados de repetibilidad y reproducibilidad obtenidos del estudio.

Como parte de la evaluación in-house del método, se planificaron experimentos para evaluar la repetibilidad (precisión dentro del lote) para los alimentos con concentraciones de fibra similares a las de las muestras analizadas en el estudio colaborativo. En la Tabla A6.2 se resumen los resultados. Cada resultado de la repetibilidad in-house se basa en cinco réplicas.

las incertidumbres asociadas con los efectos de la matriz y el pretratamiento de muestra no requieren ninguna consideración adicional. Otros parámetros que afectan el resultado se relacionan con las condiciones de extracción y secado utilizadas en el método. Aunque la desviación estándar de reproducibilidad normalmente incluirá el efecto de la variación de estos parámetros, estos se investigaron por separado para asegurarse de que el sesgo de laboratorio estuviera bajo control (es decir, que fuera pequeño en comparación con la desviación estándar de reproducibilidad). A continuación se tratan los parámetros considerados.

**Tabla A6.2: Resumen de resultados del estudio colaborativo del método y de la verificación de la repetibilidad ‘in-house’**

Muestra	Contenido de fibra (% m/m)			
	Resultados del estudio colaborativo			Desviación estándar de repetibilidad ‘In-house’
	Media	Desviación estándar de reproducibilidad ( $s_R$ )	Desviación estándar de repetibilidad ( $s_r$ )	
<b>A</b>	2,3	0,293	0,198	0,193
<b>B</b>	12,1	0,563	0,358	0,312
<b>C</b>	5,4	0,390	0,264	0,259
<b>D</b>	3,4	0,347	0,232	0,213
<b>E</b>	10,1	0,575	0,391	0,327

Los estimados de repetibilidad obtenidos in-house fueron similares a los obtenidos del estudio colaborativo. Esto indica que la precisión del método en este laboratorio en particular es similar a la de los laboratorios que participaron en el estudio colaborativo. Por lo tanto, es aceptable utilizar la desviación estándar de reproducibilidad del estudio colaborativo como incertidumbre del método. Para completar la estimación de incertidumbre tenemos que considerar si hay cualquier otro efecto no cubierto por el estudio colaborativo que se debe abordar. El estudio colaborativo cubrió diferentes matrices de muestra y el pretratamiento de muestras, puesto que se proporcionó a los participantes muestras que requerían molienda antes del análisis. Por lo tanto,

*Pérdida de masa por calcinación*

Como no existe material de referencia apropiado para este método, se debe evaluar el sesgo in-house considerando las incertidumbres asociadas con cada una de las etapas del método. Varios factores contribuirán a la incertidumbre asociada con la pérdida de masa después de la calcinación:

- concentración de ácido;
- concentración de álcali;
- tiempo de digestión ácida;
- tiempo de digestión alcalina;
- temperatura y tiempo de secado;
- temperatura y tiempo de calcinación.

*Concentración de reactivos y tiempos de digestión*

Se han estudiado los efectos de la concentración de ácido, la concentración de álcali, el tiempo de digestión ácida y el tiempo de digestión alcalina en artículos publicados previamente. En estos estudios se evaluó el efecto de los cambios del parámetro en el resultado del análisis. Para cada parámetro se calcularon el coeficiente de sensibilidad (es decir, la velocidad de variación del resultado final con los cambios del parámetro) y la incertidumbre del parámetro.

Las incertidumbres indicadas en la Tabla A6.3 son pequeñas en comparación con las cifras de reproducibilidad presentadas en la Tabla A6.2. Por ejemplo, la desviación estándar de reproducibilidad para una muestra que contiene 2,3 % m/m de fibra es 0,293 % m/m. Se calcula que la incertidumbre asociada con variaciones en el tiempo de digestión ácida es 0,021 % m/m (es decir,  $2,3 \times 0,009$ ). Por consiguiente, podemos despreciar sin ningún problema las incertidumbres asociadas con variaciones de estos parámetros del método.

*Temperatura y tiempo de secado*

No había datos anteriores disponibles. El método establece que se debería secar la muestra a 130 °C hasta “peso constante”. En este caso, se seca la muestra durante tres horas a 130 °C y luego se pesa. Después, la muestra se seca durante una

hora más y se vuelve a pesar. En este laboratorio el peso constante se define como un cambio inferior a 2 mg entre pesadas sucesivas. En un estudio in-house, muestras replicadas de cuatro alimentos se secaron a 110 °C, 130 °C y 150 °C y se pesaron después de un tiempo de secado de 3 y 4 horas. En la mayoría de casos, la variación de peso entre 3 y 4 horas a cada temperatura de secado fue inferior a 2 mg. Por lo tanto, se consideró esto como la estimación más desfavorable de la incertidumbre de la variación de peso después del secado. El rango  $\pm 2$  mg se ajusta a una distribución rectangular, que se convierte a una incertidumbre estándar dividiéndola entre  $\sqrt{3}$ . Por lo tanto, la incertidumbre del peso registrada después del secado hasta peso constante es 0,00115 g. El método especifica un peso de muestra de 1 g. Para una muestra de 1 g, la incertidumbre del secado hasta peso constante corresponde a una incertidumbre estándar de 0,115 % m/m en el contenido de fibra. Esta fuente de incertidumbre es independiente del contenido de fibra de la muestra. Por consiguiente, habrá un contribución fija de 0,115 % m/m a la estimación de incertidumbre para cada muestra, independientemente de la concentración de fibra en la muestra. Con todas las concentraciones de fibra, esta incertidumbre es menor que la desviación estándar de reproducibilidad y, para todas las concentraciones de fibra excepto para las

**Tabla A6.3: Incertidumbres asociadas con los parámetros del método**

Parámetro	Coefficiente de sensibilidad <sup>Nota 1</sup>	Incertidumbre del parámetro	Incertidumbre del resultado final como DER <sup>Nota 4</sup>
concentración de ácido	0,23 (mol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0,0013 mol L <sup>-1</sup> Nota 2	0,00030
concentración de álcali	0,21 (mol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0,0023 mol L <sup>-1</sup> Nota 2	0,00048
tiempo de digestión ácida	0,0031 min <sup>-1</sup>	2,89 min <sup>Nota 3</sup>	0,0090
tiempo de digestión alcalina	0,0025 min <sup>-1</sup>	2,89 min <sup>Nota 3</sup>	0,0072

Nota 1. Los coeficientes de sensibilidad se calcularon graficando el cambio normalizado en el contenido de fibra en relación con la concentración del reactivo o el tiempo de digestión. Luego, se utilizó la regresión lineal para calcular la velocidad de variación del resultado del análisis con los cambios del parámetro.

Nota 2. Las incertidumbres estándar de las concentraciones de las soluciones ácidas y alcalinas se calcularon a partir de estimados de la precisión y veracidad del material volumétrico de vidrio utilizado en su preparación, efectos de la temperatura, etc. Para ejemplos adicionales del cálculo de las incertidumbres de las concentraciones de soluciones ver los ejemplos A1-A3.

Nota 3. El método especifica un tiempo de digestión de 30 minutos. El tiempo de digestión se controla con una aproximación de  $\pm 5$  minutos. Esta es una distribución rectangular, que se convierte a una incertidumbre estándar dividiéndola entre  $\sqrt{3}$ .

Nota 4. La incertidumbre del resultado final, como una desviación estándar relativa, se calcula multiplicando el coeficiente de sensibilidad por la incertidumbre del parámetro.

más bajas, es inferior a 1/3 del valor de  $s_R$ . Una vez más, por lo general se puede ignorar esta fuente de incertidumbre. Sin embargo, para concentraciones bajas de fibra, esta incertidumbre es mayor que 1/3 del valor de  $s_R$  de manera que se debería incluir un término adicional en el presupuesto de incertidumbre (ver la Tabla A6.4).

*Temperatura y tiempo de calcinación*

El método requiere que la muestra se calcine a una temperatura de 475 °C a 500 °C durante por lo menos 30 min. Un estudio publicado sobre el efecto de las condiciones de calcinación incluía determinar el contenido de fibra con diferentes combinaciones de temperatura/tiempo de calcinación, que oscilan entre 450 °C durante 30 minutos y 650 °C durante 3 horas. No se observó ninguna diferencia significativa entre los contenidos de fibra obtenidos en las diferentes condiciones. Por lo tanto, se puede asumir que el efecto en el resultado final de pequeñas variaciones de la temperatura y tiempo de calcinación es insignificante.

*Pérdida de masa después de calcinación del blanco*

No había datos experimentales para este parámetro. Sin embargo, las incertidumbres provienen principalmente de la pesada; por lo tanto, es probable que los efectos de las variaciones de este parámetro sean pequeños y estén bien representados en el estudio colaborativo.

**A6.5 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada**

Este es un ejemplo de un método empírico para el que había disponibles datos del estudio colaborativo. Se evaluó la repetibilidad in-house y se determinó que era similar a la prevista por el estudio colaborativo. Por lo tanto, es apropiado utilizar los valores de  $s_R$  del estudio colaborativo siempre que se controle el sesgo de laboratorio. La discusión presentada en el Paso 3 lleva a la conclusión de que, con excepción del efecto de las condiciones de secado con bajas concentraciones de fibra, las demás fuentes de incertidumbre identificadas en el diagrama causa-efecto son todas pequeñas en comparación con  $s_R$ . En casos como este, la estimación de la incertidumbre puede basarse en la desviación estándar de reproducibilidad,  $s_R$ , obtenida del estudio colaborativo. Para muestras con un contenido de fibra de 2,5 % m/m, se ha incluido un término adicional para tomar en cuenta la incertidumbre asociada con las condiciones de secado.

*Incertidumbre estándar*

En la Tabla A6.4 que se muestra a continuación se proporcionan incertidumbres estándar típicas para un rango de concentraciones de fibra.

*Incertidumbre expandida*

En la Tabla A6.5 que se muestra a continuación se proporcionan incertidumbres expandidas típicas. Estas se calcularon utilizando un factor de cobertura  $k$  de 2, lo cual da un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

**Tabla A6.4: Incertidumbres estándar combinadas**

Contenido de fibra (% m/m)	Incertidumbre estándar $u_c(C_{\text{fibra}})$ (%m/m)	Incertidumbre estándar relativa $u_c(C_{\text{fibra}}) / C_{\text{fibra}}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

**Tabla A6.5: Incertidumbres expandidas**

Contenido de fibra (% m/m)	Incertidumbre expandida $U(C_{\text{fibra}})$ (% m/m)	Incertidumbre expandida (% de contenido de fibra)
2,5	0,62	25
5	0,8	16
10	1,2	12

Figura A6.9: Diagrama causa-efecto para la determinación de fibra en alimentos para animales

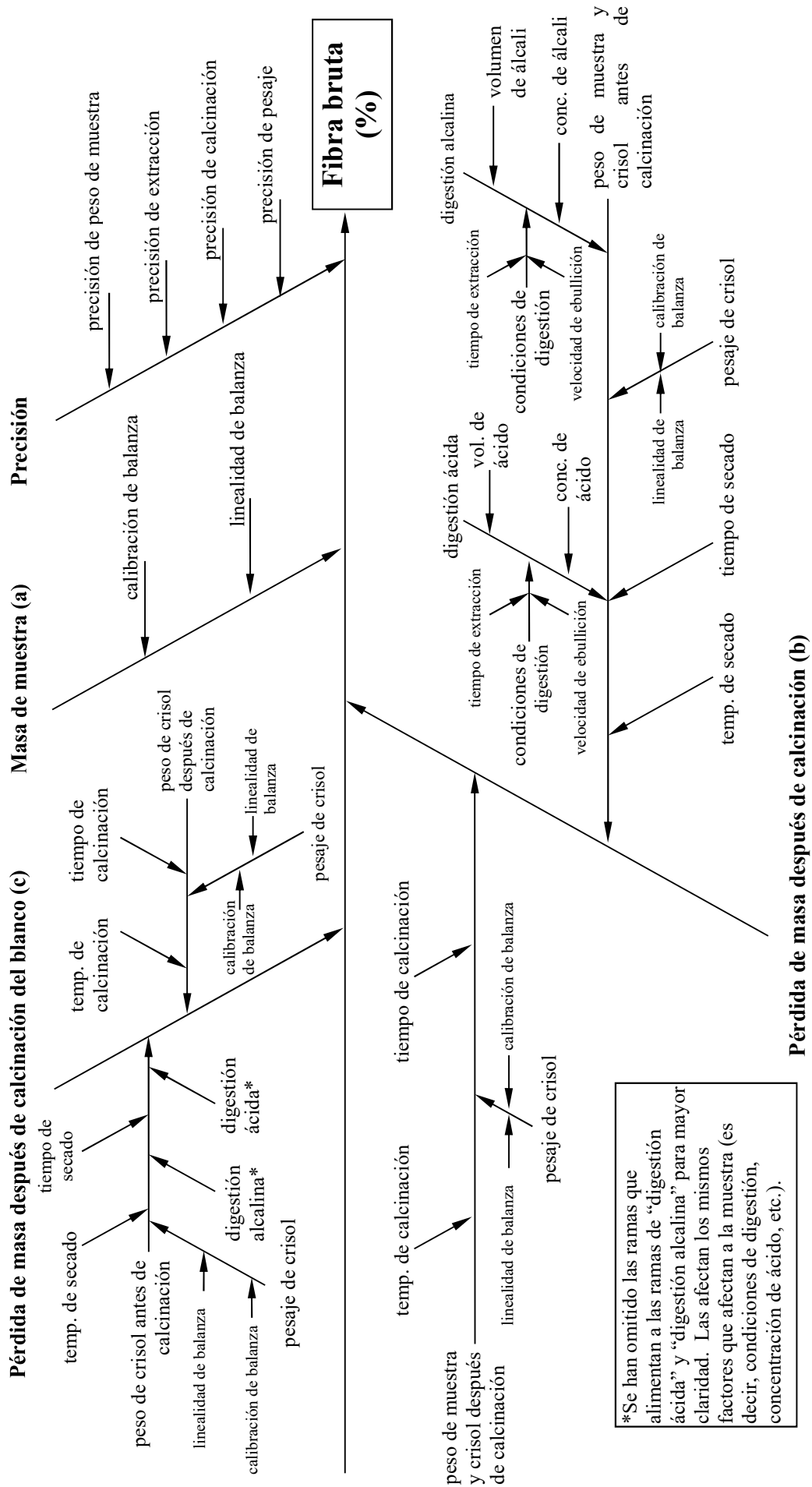
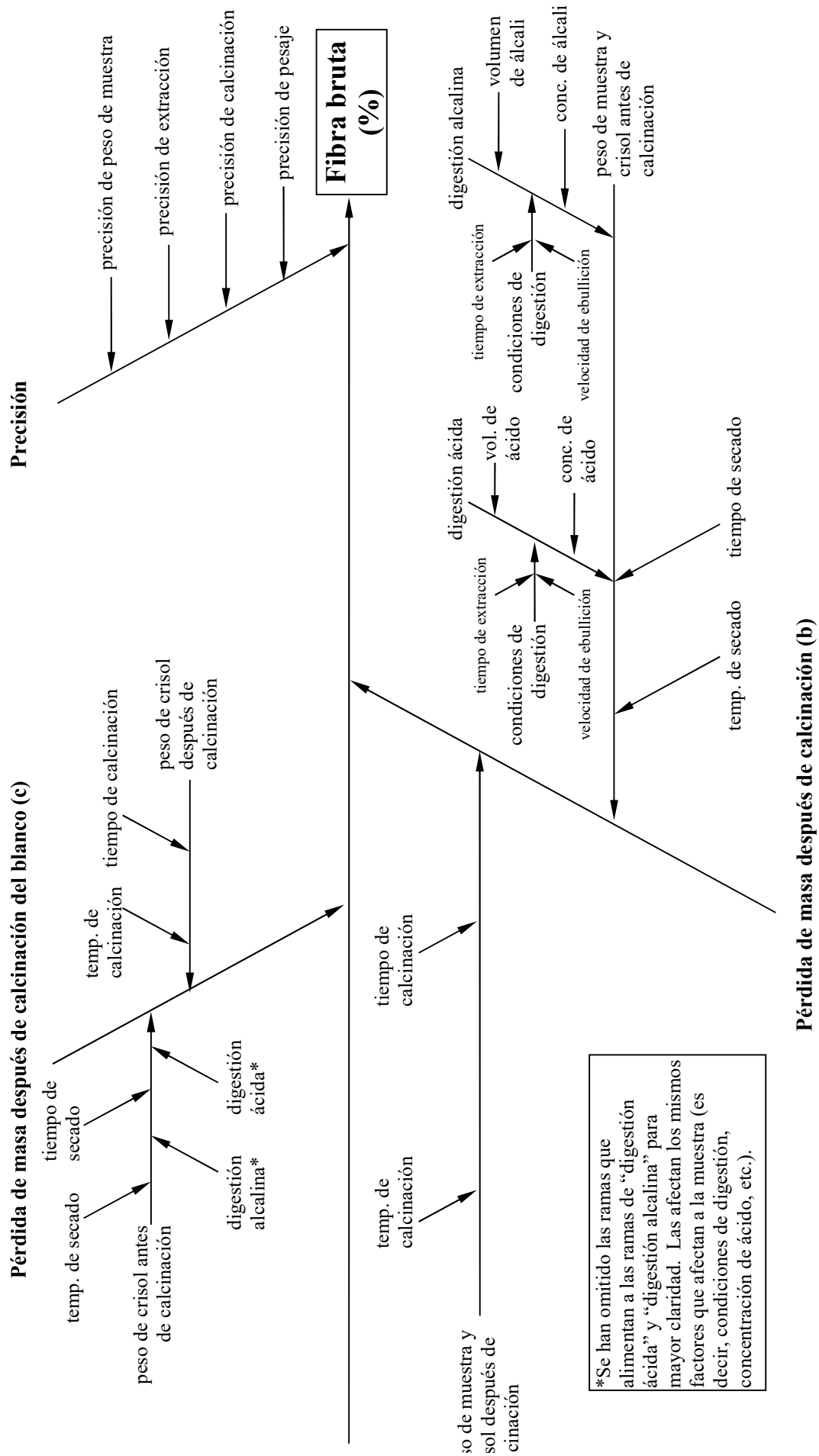




Figura A6.10: Diagrama causa-efecto simplificado



## Ejemplo A7: Determinación de la cantidad de plomo en agua utilizando doble dilución isotópica y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

### A7.1 Introducción

Este ejemplo sirve para ilustrar cómo el concepto de incertidumbre puede aplicarse a la medición de la cantidad de plomo contenida en una muestra de agua utilizando la espectrometría de masas con dilución isotópica (IDMS) y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

#### Introducción General a la Doble IDMS

La IDMS es una de las técnicas reconocidas por el Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancia (CCQM) con potencial para ser un método primario de medida y, por tanto, se dispone de una expresión bien definida que describe como se calcula el mensurando. En el caso más simple de dilución isotópica utilizando una adición certificada, esto es un material de referencia isotópico enriquecido, se miden los ratios de isótopos en el material enriquecido, la muestra y en una mezcla b de masas conocidas de muestra y de material enriquecido. La cantidad del elemento  $c_x$  contenida en la muestra viene dada por:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (1)$$

Donde  $c_x$  y  $c_y$  son las cantidades de elemento contenidos en la muestra y en el material enriquecido respectivamente (el símbolo  $c$  se utiliza en lugar de  $k$  para la cantidad de sustancia contenida<sup>1</sup> para evitar la confusión con los factores- $K$  y los factores de cobertura  $k$ ).  $m_x$  y  $m_y$  son las masas de la muestra y del material enriquecido respectivamente.  $R_x$ ,  $R_y$  y  $R_b$  son los ratios de las cantidades de isótopos. Los índices  $x$ ,  $y$  y  $b$  representan la muestra, el material enriquecido y la mezcla respectivamente. Se selecciona un isótopo, normalmente el más abundante en la muestra, y todos los ratios del contenido en isótopos se expresan en relación a éste. Se selecciona como ratio de control un par determinado de isótopos, el isótopo de referencia y preferiblemente el isótopo más abundante en el material enriquecido, i.e.:  $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ .  $R_{xi}$  y  $R_{yi}$  son todas las posibles ratios de contenido de isótopos en la muestra y en el material enriquecido respectivamente. Para el isótopo de

referencia esta relación es la unidad.  $K_{xi}$ ,  $K_{yi}$  y  $K_b$  son los factores de corrección para la discriminación de masa para una ratio de cantidad de isótopos en particular, en la muestra, el material enriquecido y la mezcla respectivamente. Los factores- $K$  se miden utilizando un material de referencia certificado isotópico según la ecuación (2).

$$K = K_0 + K_{\text{bias}}; \text{ where } K_0 = \frac{R_{\text{certificado}}}{R_{\text{observado}}} \quad (2)$$

Donde  $K_0$  es el factor de corrección de la discriminación de la masa a tiempo 0,  $K_{\text{sesgo}}$  es el factor de desviación que es de aplicación una vez que se utiliza el factor- $K$  para corregir la medida de la ratio a diferentes tiempos durante la medición. El  $K_{\text{sesgo}}$  también incluye otras posibles fuentes de desviación como el factor multiplicador de la corrección por tiempo muerto, los efectos de matriz, etc.  $R_{\text{certificado}}$  es el ratio certificado de la cantidad de isótopo tomado del certificado de un material de referencia isotópico y  $R_{\text{observado}}$  es el valor observado del material de referencia isotópico. En los experimentos IDMS en los que se ha utilizado Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), el fraccionamiento de las masas puede variar con el tiempo, esto implica que todas las ratios de contenido de isótopos de la ecuación (1) tienen que corregirse de modo individual en función de la discriminación de la masa.

Puede no haber disponibles materiales certificados enriquecidos en un isótopo específico. Para salvar este obstáculo suele utilizarse la “doble” IDMS. El procedimiento utiliza un material isotópicamente enriquecido algo peor caracterizado junto con un material certificado (designado  $z$ ) de composición isotópica natural. El material certificado de composición natural actúa como patrón primario de ensayo. Se utilizan dos mezclas, la mezcla  $b$  es una mezcla entre la muestra y el material enriquecido, como en la ecuación (1). Para realizar la doble IDMS se prepara una segunda mezcla  $b'$  a partir del patrón primario de ensayo con un contenido  $c_z$ , y el material enriquecido  $y$ . Esto conduce a una expresión similar a la ecuación (1):

Tabla A7.1. Resumen de parámetros IDMS

Parámetro	Descripción	Parámetro	Descripción
$m_x$	masa de muestra en la mezcla b [g]	$m_y$	masa de adición enriquecida en la mezcla b [g]
$m'_y$	masa de adición enriquecida en la mezcla b' [g]	$m_z$	masa de patrón primario de ensayo en la mezcla b' [g]
$c_x$	cantidad contenida en la muestra x [mol g <sup>-1</sup> o μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Nota 1</sup>	$c_z$	cantidad contenida en el patrón primario de ensayo z [mol g <sup>-1</sup> o μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Nota 1</sup>
$c_y$	Cantidad contenida en la adición y [mol g <sup>-1</sup> o μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Nota 1</sup>	$c_{\text{blanco}}$	cantidad de contenido observada en el blanco del procedimiento [mol g <sup>-1</sup> o μmol g <sup>-1</sup> ] <sup>Nota 1</sup>
$R_b$	ratio medida en la mezcla b, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	$K_b$	corrección de la desviación de la masa de $R_b$
$R'_b$	ratio medida en la mezcla b', $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	$K'_b$	corrección de la desviación de la masa de $R'_b$
$R_{y1}$	ratio medida entre el isótopo enriquecido y el isótopo de referencia en la adición enriquecida	$K_{y1}$	corrección de la desviación de la masa de $R_{y1}$
$R_{zi}$	todas las ratios en el patrón primario de ensayo, $R_{z1}, R_{z2}$ etc.	$K_{zi}$	factor de corrección de la desviación de la masa para $R_{zi}$
$R_{xi}$	todas las ratios en la muestra	$K_{xi}$	factor de corrección de la desviación de la masa para $R_{xi}$
$R_{x1}$	ratio medida entre el isótopo enriquecido y el isótopo de referencia en la muestra x	$R_{z1}$	como $R_{x1}$ pero en el patrón primario de ensayo

Note 1: En el texto siempre se especifican las unidades para la cantidad contenida.

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (3)$$

Donde  $c_z$  es la cantidad de elemento contenido en la solución patrón primaria de ensayo y  $m_z$  la masa del patrón primario de ensayo cuando se prepara la nueva mezcla.  $m'_y$  es la masa de la solución enriquecida,  $K'_b$ ,  $R'_b$ ,  $K_{z1}$  y  $R_{z1}$  son los factores- $K$  y el ratio entre la nueva mezcla y el patrón de ensayo respectivamente. El índice  $z$  representa el patrón de ensayo. Dividiendo la ecuación (1) entre la ecuación (3) se obtiene

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

Simplificando esta ecuación e introduciendo un blanco del procedimiento,  $c_{\text{blanco}}$ , obtenemos:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{\text{blanco}} \quad (5)$$

Esta es la ecuación final, de la que se ha eliminado  $c_y$ . En esta medición el índice numérico en los ratios,  $R$ , representa las siguientes ratios isotópicas reales:

$$R_1 = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_2 = n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

$$R_3 = n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_4 = n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

A modo de referencia, los parámetros se resumen en la Tabla A7.1.

**A7.2 Paso 1: Especificaciones**

El procedimiento general para las mediciones se presenta en la tabla A7.2. Los cálculos y las mediciones necesarios se describen a continuación.

*Procedimiento de cálculo para el contenido  $c_x$*

Para esta determinación de plomo en agua se prepararon 4 mezclas de cada combinación b', (ensayo + adición), y b, (muestra + adición). De aquí se obtiene un total de 4 valores de  $c_x$ . Una de estas determinaciones se describirá en detalle siguiendo los pasos de 1 a 4 de la Tabla A7.2. El valor asignado para  $c_x$  será la media de las 4 repeticiones.

**Tabla A7.2. Procedimiento general**

Etapa	Descripción
1	Preparación del patrón primario de ensayo
2	Preparación de las mezclas: b' y b
3	Medición de las ratios de isótopos
4	Cálculo del contenido de Pb en la muestra, $c_x$
5	Estimación de la incertidumbre en $c_x$

*Cálculo de la Masa Molar*

Debido a variaciones naturales en la composición isotópica de ciertos elementos como por ejemplo el Pb, debe determinarse la masa Molar,  $M$ , del patrón de ensayo primario dado que ésta afectará al contenido  $c_z$ . Debe tenerse en cuenta que esto no sucede cuando  $c_z$  se expresa en mol  $g^{-1}$ . La masa molar,  $M(E)$ , de un elemento E, es numéricamente igual al peso atómico de elemento E,  $A_r(E)$ . El peso atómico puede calcularse utilizando la expresión general:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

donde los valores  $R_i$  son las ratios de cantidad isotópica reales del elemento E y  $M(^iE)$  son las masas tabuladas de los nucleidos.

Debe tenerse en cuenta que las ratios del contenido isotópico de la ecuación (6) deben ser ratios absolutas, es decir, deben corregirse por la discriminación de masa. Con el uso de los índices

adecuados se obtiene la ecuación (7). Para el cálculo, las masas de los nucleidos,  $M(^iE)$ , se toman de la literatura<sup>2</sup>, mientras que las ratios,  $R_{zi}$ , y los factores- $K_0$ ,  $K_0(z_i)$ , se determinan por medición (véase la Tabla A7.8). A partir de estos valores se obtiene

$$M(\text{Pb, Ensayo 1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{z_i} \cdot R_{z_i} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{z_i} \cdot R_{z_i}} \quad (7)$$

$$= 207,21034 \text{ g mol}^{-1}$$

*Medición de los factores-K y las ratios de los contenidos isotópicos*

Para realizar la corrección por discriminación de la masa se utiliza un factor de corrección,  $K$ , tal y como se especifica en la ecuación (2). El factor- $K_0$  puede calcularse usando un material de referencia certificado para composición isotópica. En este caso, se utilizó el material de referencia certificado isotópicamente NIST SRM 981 para monitorizar posibles variaciones en el factor- $K_0$ . Este factor se mide antes y después que el ratio que va a corregir. Una secuencia típica para una muestra sería: 1. (blanco), 2. (NIST SRM 981), 3. (blanco), 4. (mezcla 1), 5. (blanco), 6. (NIST SRM 981), 7. (blanco), 8. (muestra), etc.

Las medidas del blanco se utilizan tanto para la corrección del blanco, como para monitorizar el número de cuentas del blanco. No se inició ninguna secuencia de medición hasta que el nivel de cuentas del blanco fue estable y volvió al nivel normal. Se debe tener en cuenta que antes de las mediciones la muestra, las mezclas, la adición y el patrón de ensayo se diluyeron hasta el contenido adecuado. Los resultados obtenidos para las mediciones de las ratios, los factores- $K_0$  calculados y  $K_{sesgo}$  se presentan en la Tabla A7.8.

*Preparación del patrón de ensayo primario y cálculo del contenido,  $c_z$*

Se prepararon dos patrones primarios de ensayo, cada uno a partir de una pieza de plomo metálico diferente con una pureza química de  $w=99,999\%$ . Ambas piezas provenían del mismo lote de plomo de alta pureza. Las piezas se disolvieron en aproximadamente 10 mL de 1:3 m/m  $HNO_3$ : agua con calentamiento suave y posteriormente se diluyeron. Se prepararon dos mezclas a partir de cada uno de estos dos patrones de ensayo. A continuación se presentan los valores obtenidos en cada uno de los ensayos.

Tabla A7.3

Mezcla	b		b'	
	Adición	Muestra	Adición	Ensayo 2
Soluciones utilizadas				
Parámetro	$m_y$	$m_y$	$m'_y$	$M_z$
Masa (g)	1,1360	1,0440	1,0654	1,1029

0,365 44 g de plomo,  $m_1$ , se disolvieron y diluyeron en  $\text{HNO}_3$  acuoso ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) hasta un total de  $d_1=196,14 \text{ g}$ . Esta solución se denomina *Ensayo 1*. Es necesario una disolución más diluida y para ello se diluyeron  $m_2=1,0292 \text{ g}$  *Ensayo 1*, en  $\text{HNO}_3$  acuoso ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) hasta una masa total de  $d_2=99,931 \text{ g}$ . Esta solución se denomina *Ensayo 2*. El contenido de Pb en *Ensayo 2*,  $c_z$ , se calcula entonces según la ecuación (8)

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Ensayo1})} \quad (8)$$

$$= 9,2605 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} = 0,092605 \mu\text{mol g}^{-1}$$

*Preparación de las mezclas*

La fracción másica de la adición es conocida y aproximadamente de  $20 \mu\text{g Pb}$  por g de solución y la fracción másica del Pb en la muestra se sabe que también está en este rango. La Tabla A7.3 muestra los datos de las pesadas de las dos mezclas utilizadas en este ejemplo.

*Medida del blanco del procedimiento  $c_{\text{Blanco}}$*

En este caso, el blanco del procedimiento se midió sin utilizar calibración externa. Un procedimiento más exhaustivo habría consistido en adicionar el blanco y tratarlo como una muestra. En este ejemplo, sólo se han utilizado reactivos de alta pureza lo que conduciría a la obtención de ratios extremos en las mezclas y por tanto una fiabilidad baja del procedimiento de adición enriquecida. El blanco del procedimiento calibrado externamente se midió cuatro veces, y  $c_{\text{Blanco}}$  resultó ser  $4,5 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una incertidumbre estándar de  $4,0 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$  evaluada como tipo A.

*Cálculo del contenido  $c_x$  desconocido*

Introduciendo los valores medidos y calculados (Tabla A7.8) en la ecuación (5) se obtiene  $c_x=0,053 738 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Los resultados para cada una de las cuatro réplicas se recogen en la Tabla A7.4.

Tabla A7.4

	$c_x (\mu\text{mol g}^{-1})$
Réplica 1 (nuestro ejemplo)	0,053 738
Réplica 2	0,053 621
Réplica 3	0,053 610
Réplica 4	0,053 822
<b>Media</b>	<b>0,053 70</b>
<b>Desviación estándar experimental (s)</b>	<b>0,000 1</b>

**A7.3 Pasos 2 y 3: Identificación y cuantificación de las fuentes de incertidumbre**

*Estrategia para el cálculo de la incertidumbre*

Si las ecuaciones (2), (7) y (8) se incluyeran en la ecuación final IDMS (5), el aumento del número de parámetros haría la ecuación casi imposible de manejar. Para mantenerla sencilla, los factores- $K_0$  y el contenido de la solución patrón de ensayo y sus incertidumbres asociadas se tratan de modo separado y se introducen posteriormente en la ecuación IDMS (5). En este caso esto no afectará a la incertidumbre final combinada de  $c_x$ , y es recomendable simplificar por razones prácticas.

Para el cálculo de la incertidumbre estándar combinada,  $u_c(c_x)$ , se utilizarán los valores de una de las mediciones, tal y como se describen en A7.2. La incertidumbre combinada de  $c_x$  se calculará utilizando el método de hoja de cálculo descrito en el Apéndice E.

*Incertidumbre de los factores- K*

*i) Incertidumbre de  $K_0$*

$K$  se calcula según la ecuación (2) utilizando los valores de  $K_{x1}$ , a modo de ejemplo, para  $K_0$  se obtiene:

$$K_0(x1) = \frac{R_{\text{certificada}}}{R_{\text{observada}}} = \frac{2,1681}{2,1699} = 0,9992 \quad (9)$$

Para calcular la incertidumbre de  $K_0$ , en primer lugar se debe estudiar el certificado en el que la ratio certificada, 2,168 1, tiene una incertidumbre declarada de 0,000 8 basada en un intervalo de confianza del 95 %. Para convertir una incertidumbre basada en un intervalo de confianza del 95 % a incertidumbre estándar se debe dividir entre 2. Obteniéndose una incertidumbre estándar de  $u(R_{\text{certificado}})=0,000 4$ . La ratio observada,

$R_{\text{observado}} = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ , tiene una incertidumbre estándar de 0,002 5 (como DER). Para el factor- $K$ , la incertidumbre combinada puede calcularse como:

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0,0004}{2,1681}\right)^2 + (0,0025)^2} = 0,002507 \quad (10)$$

Esto pone claramente de manifiesto que las contribuciones a la incertidumbre de las ratios certificadas son despreciables. A partir de aquí, las incertidumbres de las ratios medidas,  $R_{\text{observado}}$ , se utilizarán para el cálculo de las incertidumbres de  $K_0$ .

*Incertidumbre de  $K_{\text{sesgo}}$*

Este factor de sesgo se introduce para tener en cuenta posibles desviaciones en el valor del factor de discriminación de la masa. Como se puede ver en la ecuación (2) presentada anteriormente, cada factor- $K$  tiene un sesgo asociado. Los valores de estos sesgos son desconocidos en nuestro caso y se les asigna un valor de 0. Cada sesgo tiene, por supuesto, asociada una incertidumbre que tiene que tenerse en cuenta al calcular la incertidumbre

final. En principio, se aplicaría un sesgo como en la ecuación (11), utilizando un extracto de la ecuación (5) y los parámetros  $K_{y1}$  y  $R_{y1}$  para demostrar este principio.

$$c_x = \dots \frac{(K_0(y1) + K_{\text{bias}}(y1)) \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \dots (11)$$

Los valores de todos los sesgos,  $K_{\text{sesgo}}(y_i, x_i, z_i)$ , son  $(0 \pm 0,001)$ . Esta estimación se basa en una amplia experiencia en la medición de plomo con la técnica. No se presentan detalladamente todos los parámetros  $K_{\text{sesgo}}(y_i, x_i, z_i)$  en la Tabla A7.5, la Tabla A7.8 o en la ecuación 5, pero se utilizan en todos los cálculos de incertidumbre.

*Incertidumbre de las masas pesadas*

En este caso, un laboratorio metrológico de masa realizó las pesadas. El procedimiento aplica una técnica de pesadas sucesivas (bracketing) utilizando pesas calibradas y un comparador. La técnica se repitió, al menos, seis veces para cada determinación de la masa de la muestra. Se aplicó la corrección por empuje del aire. En este caso no se aplicaron correcciones debidas a la estequiometría o a las impurezas. Las incertidumbres de los certificados de calibración se trataron como incertidumbres estándar y se proporcionan en la Tabla A7.8.

*Incertidumbre del contenido de la Solución Patrón de Ensayo,  $c_z$*

*i) Incertidumbre del peso atómico del Pb*

En primer lugar, se calculará la incertidumbre combinada de la masa molar de la solución de ensayo, *Ensayo 1*. Los valores de la Tabla A7.5 o son conocidos o se han medido:

Según la ecuación (7), el cálculo de la masa molar es el siguiente:

$$M(\text{Pb, Ensayo1}) = \frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

Se utilizó el modelo de hoja de cálculo descrita en el Apéndice E para calcular la incertidumbre estándar combinada de la masa molar de Pb en la solución patrón de ensayo. Se realizaron 8 mediciones de cada ratio y de  $K_0$ . Se obtuvo una masa molar  $M(\text{Pb, Ensayo 1}) = 207,210 3 \text{ g mol}^{-1}$ , con una incertidumbre de  $0,001 0 \text{ g mol}^{-1}$  calculada utilizando el método de la hoja de cálculo.

**Tabla A7.5**

	Valor	Incertidumbre estándar	Tipo <sup>Nota 1</sup>
$K_{\text{sesgo}}(z_i)$	0	0,001	B
$R_{z1}$	2,142 9	0,005 4	A
$K_0(z1)$	0,998 9	0,002 5	A
$K_0(z3)$	0,999 3	0,003 5	A
$K_0(z4)$	1,000 2	0,006 0	A
$R_{z2}$	1	0	A
$R_{z3}$	0,914 7	0,003 2	A
$R_{z4}$	0,058 70	0,000 35	A
$M_1$	207,976 636	0,000 003	B
$M_2$	205,974 449	0,000 003	B
$M_3$	206,975 880	0,000 003	B
$M_4$	203,973 028	0,000 003	B

Nota 1. Tipo A (evaluación estadística) o Tipo B (otra evaluación)

Tabla A7.7

	Valor	Incertidumbre
Masa de la pieza de plomo, $m_1$ (g)	0,365 44	0,000 05
Masa total de la primera dilución, $d_1$ (g)	196,14	0,03
Alícuota de la primera dilución, $m_2$ (g)	1,029 2	0,000 2
Masa total de la segunda dilución, $d_2$ (g)	99,931	0,01
Pureza de la pieza metálica de plomo, $w$ (fracción en masa)	0,999 99	0,000 005
Masa molar de Pb en el Material de Ensayo, $M$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	207,210 4	0,001 0

Cálculo de la incertidumbre estándar combinada en la determinación de  $c_z$

Para calcular la incertidumbre del contenido de Pb en la solución patrón,  $c_z$  se utilizan los datos de A7.2 y la ecuación (8). Las incertidumbres se tomaron de los certificados de calibración en masa, véase A7.3. Todos los parámetros utilizados en la ecuación (8) se proporcionan con sus incertidumbres en la Tabla A7.7.

El contenido,  $c_z$ , se calculó utilizando la ecuación (8). Siguiendo el Apéndice D.5 la incertidumbre estándar combinada de  $c_z$ , calculada es  $u_c(c_z)=0,000028$ . Obteniéndose entonces  $c_z=0,092606 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una incertidumbre estándar de  $0,000028 \mu\text{mol g}^{-1}$  (0,03 % como %DER).

Para calcular  $u_c(c_x)$ , para la réplica 1, se utilizó el modelo de hoja de cálculo (Apéndice E). El balance de incertidumbre para la réplica 1 será representativo de la medición. Debido al número de parámetros de la ecuación (5), no se presenta el modelo de hoja de cálculo. El valor de los parámetros y sus incertidumbres así como la incertidumbre combinada de  $c_x$  se presenta en la Tabla A7.8.

#### A7.4 Paso 4: Cálculo de la incertidumbre estándar combinada

La media y la desviación estándar experimental de las cuatro réplicas se presentan en la Tabla A7.6.

Los valores numéricos se han tomado de las tablas A7.4 y A7.8.

Tabla A7.6

Réplica 1		Media de las réplicas 1-4		
$c_x$	0,053 74	$c_x$	0,053 70	$\mu\text{mol g}^{-1}$
$u_c(c_x)$	0,000 18	s	0,000 10 <sup>Nota 1</sup>	$\mu\text{mol g}^{-1}$

Nota 1. Siendo la incertidumbre estándar experimental y no la desviación estándar de la media.

En la IDMS, así como en muchos análisis no rutinarios, un control estadístico completo del procedimiento de medida requeriría recursos y tiempo ilimitados. Por tanto una buena manera de comprobar si se ha olvidado incluir alguna fuente de incertidumbre es comparar las incertidumbres de las evaluaciones de tipo A con la desviación estándar experimental de las cuatro réplicas. Si la desviación estándar experimental es mayor que las contribuciones de tipo A, esto podría indicar que el proceso de medida no se ha comprendido en su totalidad. A modo de aproximación, utilizando los datos de la Tabla A7.8, la suma de las incertidumbres experimentales con evaluación tipo A constituye el 92,2 % de la incertidumbre experimental total, que es  $0,000 41 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Este valor es claramente superior que la desviación estándar experimental que es  $0,00 010 \mu\text{mol g}^{-1}$ , véase la Tabla A7.6. Esto indica que la desviación estándar experimental queda cubierta por las contribuciones a la incertidumbre tipo A y que no es necesario añadir ninguna contribución tipo A adicional debida a la preparación de las mezclas. No obstante podría haber un sesgo asociado a la preparación de las mezclas. En este ejemplo, se valora el posible sesgo en la preparación de las mezclas como despreciable frente a las principales fuentes de incertidumbre.

Por tanto, la cantidad de plomo contenida en la muestra de agua es:

$$c_x=(0,05370 \pm 0,00036) \mu\text{mol g}^{-1}$$

El resultado se presenta como una incertidumbre expandida con un factor de cobertura de 2.

#### Referencias para el Ejemplo 7

1. T. Cvitaš, *Metrologia*, 1996, **33**, 35-39
2. G. Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

Tabla A7.8 (Notas al dorso)

Parámetro	Evaluación de la incertidumbre	Valor	Incertidumbre experimental (Nota 1)	Contribución a $u_c(\%)$	Incertidumbre final (Nota 2)	Contribución a $u_c(\%)$
$\Sigma K_{sesgo}$	B	0	0,001 <sup>Nota 3</sup>	7,2	0,001 <sup>Nota 3</sup>	37,6
$c_z$	B	0,092605	0,000028	0,2	0,000028	0,8
$K_0(\mathbf{b})$	A	0,9987	0,0025	14,4	0,00088	9,5
$K_0(\mathbf{b}')$	A	0,9983	0,0025	18,3	0,00088	11,9
$K_0(\mathbf{x1})$	A	0,9992	0,0025	4,3	0,00088	2,8
$K_0(\mathbf{x3})$	A	1,0004	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(\mathbf{x4})$	A	1,001	0,006	0	0,0021	0
$K_0(\mathbf{y1})$	A	0,9999	0,0025	0	0,00088	0
$K_0(\mathbf{z1})$	A	0,9989	0,0025	6,6	0,00088	4,3
$K_0(\mathbf{z3})$	A	0,9993	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(\mathbf{z4})$	A	1,0002	0,006	0	0,0021	0
$m_x$	B	1,0440	0,0002	0,1	0,0002	0,3
$m_{y1}$	B	1,1360	0,0002	0,1	0,0002	0,3
$m_{y2}$	B	1,0654	0,0002	0,1	0,0002	0,3
$m_z$	B	1,1029	0,0002	0,1	0,0002	0,3
$R_b$	A	0,29360	0,00073	14,2	0,00026 <sup>Nota 4</sup>	9,5
$R'_b$	A	0,5050	0,0013	19,3	0,00046	12,7
$R_{x1}$	A	2,1402	0,0054	4,4	0,0019	2,9
$R_{x2}$	Cons.	1	0		0	
$R_{x3}$	A	0,9142	0,0032	1	0,0011	0,6
$R_{x4}$	A	0,05901	0,00035	0	0,00012	0
$R_{y1}$	A	0,00064	0,00004	0	0,000014	0
$R_{z1}$	A	2,1429	0,0054	6,7	0,0019	4,4
$R_{z2}$	Cons.	1	0		0	
$R_{z3}$	A	0,9147	0,0032	1	0,0011	0,6
$R_{z4}$	A	0,05870	0,00035	0	0,00012	0
$c_{Blanco}$	A	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	0	$2,0 \times 10^{-7}$	0
$c_x$		<b>0,05374</b>	<b>0,00041</b>		<b>0,00018</b>	
			$\Sigma A_{contrib.} =$	92,2	$\Sigma A_{contrib.} =$	60,4
			$\Sigma B_{contrib.} =$	7,8	$\Sigma B_{contrib.} =$	39,6

Notas a la Tabla A7.8



Nota 1. La incertidumbre experimental se ha calculado teniendo en cuenta el número de medidas de cada parámetro.

Nota 2. Para la incertidumbre final se han considerado el número de medidas. En este caso todos los parámetros tipo A se han medido 8 veces. Sus incertidumbres estándar se han dividido por  $\sqrt{8}$ .

Nota 3. Este valor es un único  $K_{\text{sesgo}}$ . El parámetro  $\Sigma K_{\text{sesgo}}$  se utiliza en lugar de enumerar todos los  $K_{\text{sesgo}}(z_i, x_i, y_i)$ , todos tienen el mismo valor ( $0 \pm 0,001$ ).

Nota 4.  $R_b$  se ha medido 8 veces por mezcla obteniendo un total de 32 observaciones. Cuando no hay variación entre mezclas, como en este ejemplo, estas 32 observaciones pueden considerarse para implementar las réplicas de las cuatro mezclas en el modelo. Esto puede llevar mucho tiempo y dado que, en este caso, no afecta sustancialmente a la incertidumbre, no se ha realizado.

## Apéndice B. Definiciones

### General

#### B.1 Precisión

Grado de concordancia entre resultados de ensayos independientes obtenidos en condiciones establecidas [H.8].

NOTA 1 La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero ni con el valor especificado.

NOTA 2 El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar de los resultados de los ensayos. A menor precisión mayor desviación estándar.

NOTA 3 "Resultados independientes" significa que los resultados se obtienen de una manera que unos no tienen influencia sobre otros dentro de la misma muestra o similar. Las medidas cuantitativas de precisión dependen de manera especial de las condiciones estipuladas. Las condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad constituyen conjuntos particulares de condiciones establecidas.

#### B.2 Valor verdadero

Valor que caracteriza a una magnitud o una característica cuantitativa perfectamente definida en las condiciones existentes cuando la cantidad o característica cuantitativa es considerada [H.8].

NOTA 1 El valor verdadero de una magnitud o característica cuantitativa es un concepto teórico y, en general, no puede ser conocido exactamente.

NOTA 2\* Para una explicación de la expresión "magnitud", la ISO 3534-2 indica en la Nota 1 del apartado 3.2.1 "En esta definición, una magnitud puede ser una "magnitud básica", como masa, longitud, tiempo, o una "magnitud derivada", tales como la velocidad (longitud dividida por el tiempo).

\*La Nota en esta Guía sustituye la Nota 2 en ISO 3534-2.

#### B.3 Magnitud de influencia

Magnitud que, en una medición directa, no afecta a la magnitud que realmente se está midiendo, pero sí afecta a la relación entre la indicación y el resultado de medida [H.7].

##### EJEMPLOS

1. La frecuencia en la medición directa de la amplitud constante de una corriente alterna con un amperímetro.

2. La concentración de la cantidad de sustancia de bilirrubina en una medición directa de la concentración de la cantidad de sustancia de hemoglobina en plasma sanguíneo humano.

3. La temperatura de un micrómetro utilizado para medir la longitud de una varilla, pero no la temperatura de la propia varilla, que puede aparecer en la definición del mensurado.

4. La presión de fondo en la fuente de iones de un espectrómetro de masas durante la medida de una fracción molar.

NOTA 1 Una medición indirecta conlleva una combinación de mediciones directas, cada una de las cuales puede estar a su vez afectada por magnitudes de influencia.

NOTA 2 En la GUM, el concepto de "magnitud de influencia" se define de acuerdo con la segunda edición del VIM, por lo que comprende no solo las magnitudes que afectan directamente al sistema de medida, como en esta definición, sino que también incluye aquellas que afectan a las magnitudes realmente medidas. La GUM tampoco limita este concepto a mediciones directas.

**Medición****B.4 Mensurando**

Magnitud que se desea medir [H.7].

NOTA: Ver referencia H.5 para ver las Notas y una discusión completa sobre “mensurando” y su relación con cantidad o concentración de “analito”.

**B.5 Medición**

Proceso que consiste en obtener uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud [H.7].

NOTA: Ver la referencia H.5 para ver las Notas y una discusión detallada sobre “medición” y “resultado de medida”.

**B.6 Procedimiento de medida**

Conjunto de operaciones, descritas detalladamente, utilizadas en la realización de mediciones de acuerdo con un método dado. [H.7].

NOTA Un procedimiento de medida se documenta habitualmente con suficiente detalle para que un operador pueda realizar una medición sin información adicional.

**B.7 Método de medida**

Descripción genérica de la secuencia lógica de operaciones utilizada en una medición [H.7].

NOTA Los métodos de medida pueden clasificarse de varias maneras como:

- método de sustitución
- método diferencial
- método de cero

**Incertidumbre****B.8 Incertidumbre (de medida)**

Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza [H.2].

NOTA 1 El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o un múltiplo de ella), o una semiamplitud con una probabilidad de cobertura determinada.

NOTA 2 En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes.

Algunas pueden calcularse a partir de la distribución estadística de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por Desviaciones estándar experimentales. Las otras componentes, que pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, son evaluadas a partir de las funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia o en otra información.

NOTA 3 Se entiende que el resultado de una medida es la mejor estimación del valor de un mensurando y que todos los componentes de incertidumbre, incluidos los derivados de errores sistemáticos, tales como componentes asociados a correcciones o patrones de referencia, contribuyen a la dispersión.

**B.9 Trazabilidad**

Propiedad del resultado de una medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida [H.7].

NOTA: Ver la referencia H.5 para un análisis detallado de “trazabilidad metrológica” y la sección 3.3 para una discusión de acuerdo a los propósitos de esta Guía.

**B.10 Incertidumbre estándar**

$u(x_i)$  Incertidumbre del resultado de medida  $x_i$  expresado como una desviación estándar [H.2].

**B.11 Incertidumbre estándar combinada**

$u_c(y)$  Incertidumbre estándar del resultado  $y$  de una medida cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de un número de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada de una suma de términos, siendo los términos las varianzas o covarianzas de estas magnitudes ponderadas de acuerdo con la variación de los resultados de medida de cada magnitud [H.2].

**B.12 Incertidumbre expandida**

*U* Cantidad que define un intervalo sobre el resultado de una medición que se puede esperar incluya una gran fracción de la distribución de valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando [H.2].

NOTA 1 La fracción puede ser considerada como la probabilidad de cobertura o nivel de confianza del intervalo.

NOTA 2 Para asociar un determinado nivel de confianza con el intervalo definido por la incertidumbre expandida se requieren suposiciones explícitas o implícitas con respecto a la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de la medición y su incertidumbre estándar combinada. El nivel de confianza que se puede atribuir a este intervalo puede ser conocido sólo en la medida en que tales suposiciones pueden justificarse.

NOTA 3 Una incertidumbre expandida *U* se calcula a partir de una incertidumbre estándar combinada *u<sub>c</sub>* y un factor de cobertura *k* mediante

$$U = k \times u_c$$

**B.13 Factor de cobertura**

*k* Factor numérico empleado para multiplicar la incertidumbre estándar combinada con el fin de obtener una incertidumbre expandida [H.2].

NOTA El rango típico de un factor de cobertura es de 2 a 3.

**B.14 Evaluación Tipo A (de incertidumbre)**

Método de evaluación de una componente de la incertidumbre de medida mediante un análisis estadístico de los valores medidos en unas condiciones definidas [H.2].

**B.15 Evaluación Tipo B (de incertidumbre)**

Método de evaluación de una componente de la incertidumbre de medida por medios distintos al análisis estadístico de los valores medidos [H.2]

**Error**

**B.16 Error (de medida)**

Diferencia entre un valor medido de una magnitud y un valor de referencia [H.7]

NOTA: Ver la referencia H.5 para un análisis detallado de “error de medida” y otros términos relacionados.

**B.17 Error aleatorio**

Componente del error de medida, que en mediciones repetidas, varía de manera impredecible [H.7].

NOTA: Ver la referencia H.5 para un análisis más detallado de “error de medida” y otros términos relacionados.

**B.18 Error sistemático**

Componente del error de medida que, en mediciones repetidas, permanece constante o varía de manera predecible [H.7].

NOTA: Ver la referencia H.5 para un análisis más detallado de “error de medida” y otros términos relacionados.

**Términos estadísticos**

**B.19 Media aritmética**

$\bar{x}$  Valor aritmético medio de una muestra de *n* resultados.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1, n} x_i}{n}$$

**B.20 Desviación estándar de la muestra**

*s* Una estimación de la desviación estándar de la población  $\sigma$  a partir de una muestra de *n* resultados.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

**B.21 Desviación estándar de la media**

$s_{\bar{x}}$  La desviación estándar de la media  $\bar{x}$  de *n* valores tomados de una población viene dada por

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Los términos “error típico” y “error típico de la media” se han utilizado también para describir la misma cantidad.

frecuentemente como porcentaje (con notación %DER o %CV en esta Guía).

$$\text{DER} = \frac{s}{\bar{x}}$$

**B.22 Desviación estándar Relativa (DER)**

**DER** Una estimación de la desviación estándar de una población obtenida a partir de una muestra (estadística) de  $n$  resultados dividida por la media de esa muestra.

También denominada coeficiente de variación (CV). También se establece

## Apéndice C. Incertidumbres en Procesos Analíticos

**C.1** Con el objeto de identificar las posibles fuentes de incertidumbre en un proceso analítico es útil desglosar el análisis en un conjunto de etapas genéricas:

1. **Muestreo o toma de muestras**
2. **Preparación de la muestra**
3. **Presentación de Material de Referencia Certificado para el sistema de medida**
4. **Calibración del equipo**
5. **Análisis (adquisición de datos)**
6. **Procesado de datos**
7. **Presentación de resultados**
8. **Interpretación de resultados**

**C.2** Estas etapas pueden seguir desglosándose en contribuciones de incertidumbre para cada una de ellas. La lista siguiente, sin ser exhaustiva, proporciona una guía de los factores que pueden ser considerados.

1. **Muestreo o toma de muestras**
  - Homogeneidad.
  - Efectos de la estrategia específica del muestreo (ej. aleatorio, aleatorio estratificado, proporcional, *etc.*)
  - Efectos del movimiento del medio (en particular selección de la densidad)
  - Estado físico del medio (sólido, líquido, gas)
  - Efectos de la temperatura y la presión.
  - ¿El proceso de muestreo o toma de muestra afecta a la composición? Ej. Adsorción diferencial en el sistema de muestreo.
2. **Preparación de la muestra**
  - Homogeneización y/o efectos del submuestreo.
  - Secado.
  - Molienda.
  - Disolución.
  - Extracción.
  - Contaminación.
  - Derivación (efectos químicos)
  - Errores de dilución.

- (Pre-)Concentración.
  - Control de los efectos de especiación.
3. **Presentación de Material de Referencia Certificado para el sistema de medida**
    - Incertidumbre del MRC.
    - MRC relacionado con la muestra
  4. **Calibración del equipo**
    - Errores de calibración del equipo al usar MRC.
    - Material de referencia y su incertidumbre.
    - Muestra relacionada con el patrón de calibración.
    - Precisión del equipo.
  5. **Análisis**
    - Corrección por línea de base en autoanalizadores.
    - Efecto del operador, ej. daltonismo, paralaje, otros errores sistemáticos.
    - Interferencias de la matriz, reactivos y otros analitos.
    - Pureza de los reactivos.
    - Ajustes de los parámetros del instrumento, por ejemplo, parámetros de integración.
    - Precisión intermedia.
  6. **Procesado de Datos**
    - Promedios.
    - Redondeo y truncado.
    - Estadísticos.
    - Algoritmos de procesado (modelo adecuado al uso, ej. ajuste por mínimos cuadrados).
  7. **Presentación de Resultados**
    - Resultado final.
    - Estimación de incertidumbre.
    - Nivel de Confianza.
  8. **Interpretación de Resultados**
    - Criterios de rechazo.
    - Cumplimiento de normativa.
    - Adecuación al uso.

## Apéndice D. Analizando Fuentes de Incertidumbre

### D.1 Introducción

Habitualmente es necesario desarrollar y registrar una lista de fuentes de incertidumbre relevantes para un método analítico. Es útil estructurar este proceso, tanto para asegurar una cobertura completa como para evitar sobre-conteo. El siguiente procedimiento (basado en un método publicado previamente [H.26]), proporciona una forma posible de desarrollar un análisis adecuado y estructurado de contribuciones a la incertidumbre.

### D.2 Principios del enfoque

**D.2.1** La estrategia tiene dos fases:

- Identificar los efectos sobre un resultado  
En la práctica, el análisis estructurado necesario se efectúa mediante un diagrama de causa-efecto (conocido como Ishikawa o diagrama "espina de pescado") [H.27].
- Simplificar y resolver duplicaciones  
La lista inicial se depura para simplificar su presentación final y asegurar que los efectos no se han duplicado innecesariamente.

### D.3 Análisis causa-efecto

**D.3.1** Los principios para la elaboración de un diagrama causa-efecto pueden encontrarse en diversas fuentes. El procedimiento empleado es el siguiente:

1. Escribir la ecuación completa para el resultado. Los parámetros de la ecuación forman las ramas principales del diagrama. Casi siempre, o cuando resulte apropiado, es necesario añadir una rama principal que representa una corrección nominal de sesgo global, en relación con la recuperación.
2. Considerar cada etapa del método y añadir los factores necesarios al diagrama, desde los efectos principales hacia afuera. Los ejemplos incluyen efectos de la matriz y ambientales.
3. Para cada rama, añadir factores que contribuyan hasta que sus efectos sobre el resultado sean insignificantes.
4. Resolver las duplicaciones y repetir el proceso para clarificar las contribuciones y agrupar las

contribuciones para cada grupo. Es conveniente agrupar en esta fase los términos relacionados con la precisión en una rama independiente.

**D.3.2** La etapa final del análisis causa-efecto requiere una aclaración adicional. Las duplicaciones aparecen de forma natural al detallar por separado las contribuciones para cada parámetro de entrada. Por ejemplo, está siempre presente un elemento de variabilidad entre series de análisis, al menos nominalmente, para cualquier factor de influencia; estos efectos contribuyen a la variación global del método considerada como un todo, por lo que no deben añadirse por separado si ya se han tenido en cuenta. Del mismo modo, es común encontrar el mismo equipo usado como instrumento de pesaje, lo que puede llevar a considerar varias veces su incertidumbre de calibración. Estas consideraciones nos llevan a las siguientes reglas adicionales para el perfeccionamiento del diagrama (aunque se aplican igualmente a cualquier lista estructurada de efectos):

- Efectos que se compensan: eliminar todos. Por ejemplo, en una pesada por diferencia, se determinan las dos masas, ambas influenciadas por 'sesgo cero' de la balanza. La compensación del cero se eliminará de la pesada por diferencia, y se puede descartar de las ramas de las pesadas independientes.
- Efecto similar, mismo tiempo: combinar en una única variable de entrada. Por ejemplo, la variación entre series de muchas variables de entrada puede combinarse en una única rama de precisión intermedia. Hay que ser cautos; concretamente, la variabilidad en las operaciones realizadas individualmente para cada determinación se pueden combinar, en tanto que la variabilidad en las operaciones llevadas a cabo en lotes completos (como la calibración de instrumentos) sólo será observable en la precisión entre-lotes.
- Casos diferentes: renombrar. Es habitual encontrar efectos con la misma denominación que en realidad se refieren a casos diferentes de medidas similares. Estas deben distinguirse claramente antes de continuar.

**D.3.3** Esta forma de análisis no conduce a listas estructuradas únicas. En este ejemplo, la temperatura puede considerarse con un efecto directo sobre la densidad a medir, o indirecto sobre la masa medida del material contenido en el picnómetro; o bien podría constituir la estructura inicial. En la práctica esto no afecta a la utilidad del método. Siempre que todos los efectos significativos aparezcan una vez, la metodología global será eficaz.

**D.3.4** Una vez se ha completado el análisis causa-efecto puede ser adecuado volver a la ecuación original y añadir nuevos términos (como por ejemplo la temperatura).

**D.4 Ejemplo**

**D.4.1** El procedimiento se ilustra por referencia a una medida simplificada y directa de densidad. Considerar el caso de la determinación directa de la densidad de etanol  $d(\text{EtOH})$  mediante pesada de un volumen conocido  $V$  en un recipiente volumétrico adecuado de tara  $m_{\text{tara}}$  y peso bruto incluido etanol  $m_{\text{bruto}}$ . La densidad se calcula a partir de

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{bruto}} - m_{\text{tara}}) / V$$

Para mayor claridad, solo se tienen en cuenta tres efectos: la calibración del equipo, la temperatura y la precisión de las medidas. Las Figuras D1-D3 ilustran gráficamente el proceso.

**D.4.2** Un diagrama causa-efecto consiste en una estructura jerarquizada que termina en una única salida. Para nuestro objetivo, esta salida es un resultado analítico concreto (' $d(\text{EtOH})$ ' en la Figura D1). Las ramas principales del resultado son los efectos contributivos, que incluyen tanto los resultados de medidas intermedias concretas como otros factores, tales como efectos de matriz o ambientales. Cada rama a su vez puede tener efectos contributivos adicionales. Estos 'efectos' comprenden todos los factores que afectan al resultado, ya sean variables o constantes; las incertidumbres de estos efectos contribuyen claramente sobre la incertidumbre del resultado.

**D.4.3** La Figura D1 muestra un posible diagrama obtenido directamente por aplicación de las etapas 1-3. Las ramas principales son los parámetros en la ecuación, y cada efecto está representado mediante ramas secundarias. Hay que tener en cuenta que hay dos efectos 'temperatura', tres efectos 'precisión' y tres efectos 'calibración'.

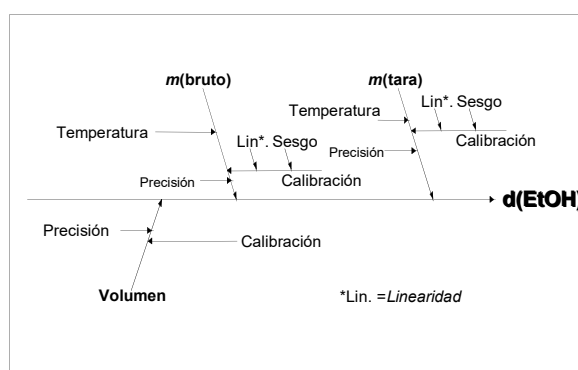
**D.4.4** La Figura D2 representa los efectos de precisión y temperatura agrupados siguiendo la

segunda regla (mismo efecto/tiempo); la temperatura puede ser tratada como un único efecto sobre la densidad, mientras que las variaciones individuales en cada determinación contribuyen a la variación observada en la replicación de todo el método.

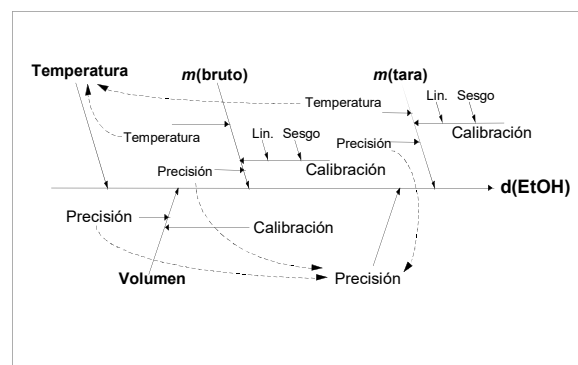
**D.4.5** El sesgo en la calibración de las dos pesadas se anula, y puede eliminarse (Figura D3) siguiendo la primera regla (eliminación).

**D.4.6** Finalmente, las ramas 'calibración' restantes deberían distinguirse como dos contribuciones (diferentes) debido a posible no linealidad en la respuesta de la balanza, junto con la incertidumbre de calibración asociada con la determinación volumétrica.

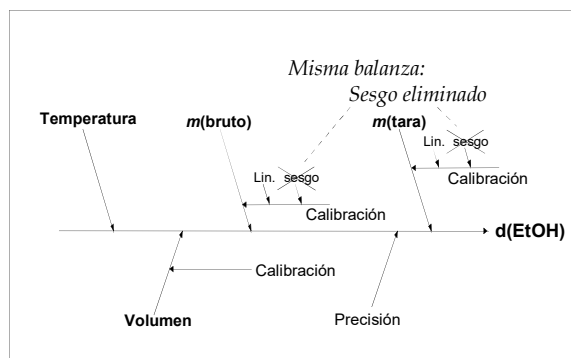
**Figura D1: Lista inicial**



**Figura D2: Combinación de efectos similares**



**Figura D3: Eliminación**





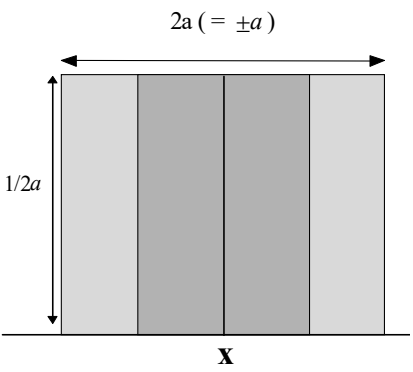
## Anexo E. Procedimientos Estadísticos Útiles

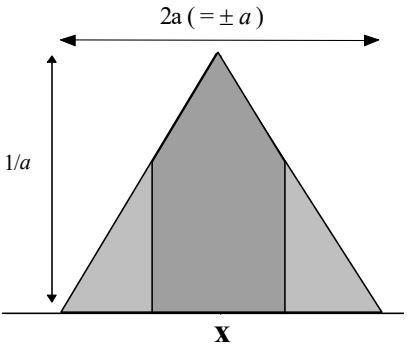
### E.1 Funciones de distribución

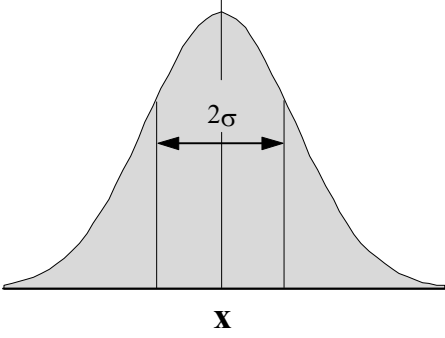
La tabla siguiente muestra cómo calcular la incertidumbre estándar a partir de los parámetros de las dos funciones de distribución más importantes, y da una indicación de las circunstancias en que debe ser usada cada una de ellas.

#### EJEMPLO

Un químico estima un factor de contribución de no menos de 7 o más de 10, pero cree que el valor podría ser cualquiera entre esos dos valores, pero no tiene idea de si alguna de las partes del rango tiene mayor probabilidad de ser que otra. Esto es una descripción de una función de distribución rectangular con un rango  $2a=3$  (semi rango de  $a=1,5$ ). Usando la función de abajo para una distribución rectangular, se puede calcular una estimación de la incertidumbre estándar. Usando el rango antes indicado,  $a=1,5$ , resulta una incertidumbre estándar de  $(1,5/\sqrt{3}) = 0,87$ .

Distribución rectangular		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un certificado o alguna otra especificación da unos límites sin especificar el nivel de confianza (por ejemplo, 25 mL ± 0,05 mL)</li> <li>• Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo (<math>\pm a</math>) sin conocimiento de la forma de la distribución.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Distribución triangular		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La información disponible referida a <math>x</math> está más delimitada que en una distribución rectangular. Los valores cercanos a <math>x</math> son más probables que los próximos a los límites.</li> <li>• Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo (<math>\pm a</math>) descrito por una distribución simétrica.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

<b>Distribución normal</b>		
Forma	Usar cuando:	Incertidumbre
 <p style="text-align: center;"><b>X</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Se ha hecho una estimación a partir de observaciones repetidas de un proceso de variación aleatoria.</li> <li>• Se ha dado una incertidumbre en forma de una desviación estándar <math>s</math>, una desviación estándar relativa <math>s/\bar{x}</math>, o un porcentaje de coeficiente de variación %CV sin especificar la distribución.</li> <li>• Se ha dado una incertidumbre en forma de intervalo de confianza de un 95 % (u otro) <math>x \pm c</math> sin especificar la distribución.</li> </ul>	<p><math>u(x) = s</math></p> <p><math>u(x) = s</math></p> <p><math>u(x) = x \cdot (s / \bar{x})</math></p> <p><math>u(x) = \frac{\%CV}{100} \cdot x</math></p> <p><math>u(x) = c / 2</math> (para <math>c</math> al 95 %)</p> <p><math>u(x) = c / 3</math> (para <math>c</math> al 99,7 %)</p>

## E.2 Método de hoja de cálculo para cálculo de incertidumbre

**E.2.1** Para simplificar los cálculos mostrados en la Sección 8 se puede emplear una hoja de cálculo. El procedimiento aprovecha un método numérico de diferenciación aproximado y requiere sólo el conocimiento del cálculo usado para derivar el resultado final (incluyendo cualquier factor de corrección o efectos necesarios) y de los valores numéricos de los parámetros y sus incertidumbres. Esta descripción sigue la de Kragten [H.22].

**E.2.2** En la expresión para  $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

Suponiendo que  $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  es lineal en  $x_i$  o que  $u(x_i)$  es pequeño comparado con  $x_i$ , los diferenciales parciales  $(\partial y / \partial x_i)$  pueden ser aproximados por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

Multiplicando por  $u(x_i)$  para obtener la incertidumbre  $u(y, x_i)$  en  $y$  a causa de la incertidumbre en  $x_i$  se obtiene

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

De este modo  $u(y, x_i)$  es justo la diferencia entre los valores de  $y$  calculada para  $[x_i + u(x_i)]$  y calculada para  $x_i$  respectivamente.

**E.2.3** La suposición de linealidad o de valores bajos de  $u(x_i)/x_i$  no se cumplirá estrictamente en todos los casos. Sin embargo, el método sí que ofrece una precisión aceptable para objetivos prácticos si se compara frente a otras aproximaciones hechas para estimar los valores de  $u(x_i)$ . En la referencia H.22 se comenta este punto más extensamente y se sugieren métodos de comprobación de la validez de la suposición.

**E.2.4** La hoja de cálculo básica se configura como se indica a continuación, suponiendo que el resultado  $y$  es una función de cuatro parámetros  $p$ ,  $q$ ,  $r$ , y  $s$ :

i) Introducir los valores de  $p$ ,  $q$ , etc. y la fórmula para calcular  $y$  en la columna A de la hoja de cálculo. Copiar la columna A en las columnas siguientes una vez para cada variable en  $y$  (véase la Figura E2.1). Es conveniente colocar los valores de las incertidumbres  $u(p)$ ,  $u(q)$  y así sucesivamente en la fila 1, como se muestra.

ii) Sumar  $u(p)$  y  $p$  en la celda B3,  $u(q)$  y  $q$  en la celda C4 etc., como se muestra en la Figura E2. Al recalcular la hoja de cálculo, entonces la celda B8 se convierte en  $f(p+u(p), q, r, \dots)$  (indicada como  $f(p', q, r, \dots)$  en las Figuras E2.2 y E2.3), la celda C8 se convierte en  $f(p, q+u(q), r, \dots)$  etc.

iii) En la fila 9 introducir la fila 8 menos A8 (por ejemplo, la celda B9 pasa a ser B8-A8). Esto genera los siguientes valores de  $u(y, p)$

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots) \text{ etc.}$$

NOTA: Esto da una diferencia con signo; la magnitud es la incertidumbre estándar estimada y el signo informa de la dirección del cambio.

iv) Para obtener la incertidumbre estándar de  $y$ , estas contribuciones individuales son elevadas al cuadrado, sumadas unas con otras y entonces se calcula la raíz cuadrada, introduciendo  $u(y, p)^2$  en la fila 10 (Figura E2.3) y poniendo la raíz cuadrada de su suma en la A10. Esto es, en la celda A10 se pondrá la fórmula

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

La cual da la incertidumbre estándar de  $y$ .

**E.2.5** Los contenidos de las celdas B10, C10, etc. muestran las contribuciones cuadradas  $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$  de los componentes individuales de la incertidumbre a la incertidumbre de  $y$  y de este modo es fácil ver qué componentes son significativos.

**E.2.6** Se pueden obtener rápidamente los cálculos actualizados a medida que se cambian los valores de parámetros individuales o se refinan las incertidumbres. En el paso i) antes mencionado, en lugar de copiar la columna A directamente sobre las columna B-E, copiar los valores desde  $p$  hasta  $s$  por referencia, es decir, las celdas de B3 a E3 todas se refieren a A3; de B4 a E4 se refieren a A4, etc. Las flechas horizontales en la Figura E2.1 muestran las referencias para la fila 3. Fijarse que las celdas de B8 a E8 deben referirse aún a los valores en las columnas B a E respectivamente, como muestran las flechas verticales para la columna B en la Figura E2.1. En el paso ii) antes mencionado, sumar las referencias a la fila 1 por referencia (como muestran las flechas en la Figura E2.1). Por ejemplo, la celda B3 se convierte en  $A3 + B1$ , la celda C4 se convierte en  $A4 + C1$ , etc. Los cambios tanto en los parámetros como en las incertidumbres se verán reflejados

inmediatamente en el resultado global en A8 y en la incertidumbre estándar combinada en A10.

E.2.7 Si alguna de las variables está correlacionada, se añade a la suma en A10 el término adicional que sea necesario. Por ejemplo, si  $p$  y  $q$  están correlacionadas, con un coeficiente

de correlación de  $r(p,q)$ , entonces el término extra  $2 \times r(p,q) \times u(y,p) \times u(y,q)$  es añadido a la suma calculada antes de tomar la raíz cuadrada. Por tanto, la correlación se puede incluir fácilmente añadiendo los términos extra adecuados a la hoja de cálculo.

Figura E2.1

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	y=f(p,q,..)	y=f(p,q,..)	y=f(p,q,..)	y=f(p,q,..)	y=f(p,q,..)
9					
10					
11					

Figura E2.2

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	y=f(p,q,..)	y=f(p',...)	y=f(..q',...)	y=f(..r',..)	y=f(..s',..)
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10					
11					

Figura E2.3

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	y=f(p,q,..)	y=f(p',...)	y=f(..q',...)	y=f(..r',..)	y=f(..s',..)
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10	u(y)	u(y,p) <sup>2</sup>	u(y,q) <sup>2</sup>	u(y,r) <sup>2</sup>	u(y,s) <sup>2</sup>
11					

### E.3 Evaluación de la incertidumbre utilizando la simulación de Monte Carlo

#### E.3.1 Introducción

El Grupo de Trabajo n° 1 (WG1) del Comité Conjunto para las Guías en Metrología (JCGM) publicó en 2008 un Suplemento (GS1) a la GUM [H.23]. Este Suplemento describe un enfoque general designado “Propagación de las distribuciones” para la evaluación de la incertidumbre de medida. Este enfoque se implementa numéricamente como un método de Simulación de Monte Carlo (MCS). El método, en principio, es simple y fácil de utilizar si se dispone del software adecuado. Es aplicable prácticamente en todas las circunstancias en las que se pueden utilizar la GUM y el enfoque de Kragten. Puede utilizarse, además, cuando el resultado de medida se calcula a partir de un procedimiento numérico iterativo. Esta sección proporciona una breve descripción del método.

#### E.3.2 Principio

Como en el Apéndice E.2, MCS necesita un modelo de medida que describa el procedimiento de medición en función de todos los factores individuales que puedan afectar al resultado. El modelo de medición puede tener la forma de una ecuación, como en el Apéndice E.2, o de un programa de ordenador o de una función que devuelve el resultado de medida. Además, es necesario disponer de las distribuciones de probabilidad (denominadas funciones de densidad de probabilidad o FDP) para las magnitudes de entrada, como las distribuciones normal, triangular o rectangular descritas en el Apéndice E.1. La Sección 8.1 describe cómo se pueden obtener estas FDP a partir de información normalmente disponible sobre las magnitudes de

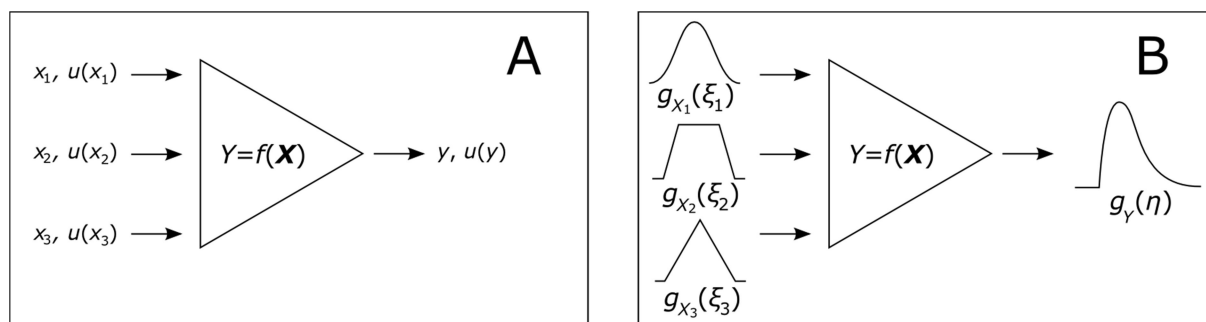
entrada, como los límites inferior o superior, o las incertidumbres estándar de las medidas estimadas y asociadas, el documento GS1 proporciona orientaciones adicionales para otros casos.

La Simulación de Monte Carlo calcula el resultado correspondiente a un valor de cada magnitud de entrada obtenido aleatoriamente a partir de su FDP, y repite este cálculo un número grande de veces (reiteraciones), normalmente entre  $10^5$  y  $10^6$ . Este proceso genera un conjunto de resultados simulados que, bajo determinadas asunciones, constituye una aproximación de la FDP para el valor del mensurando. A partir de este conjunto de resultados simulados, se calcula la media y la desviación estándar. En el Suplemento 1 de la GUM, se utilizan estas como estimaciones respectivamente del mensurando y de la incertidumbre estándar asociada a esta estimación. En la figura E.3.1B se ilustra este proceso y se compara con el proceso habitual de la GUM en la figura E.3.1A. El procedimiento de la GUM combina las incertidumbres estándar asociadas con las estimaciones de las magnitudes de entrada para obtener la incertidumbre estándar combinada asociada a la estimación del mensurando, el procedimiento del Suplemento 1 (Figura 1B) utiliza las distribuciones de las magnitudes de entrada para calcular la distribución de salida.

#### E.3.3 Relación entre los enfoques MCS, GUM y Kragten

En la mayoría de los casos, los métodos GUM, Kragten y MCS proporcionan virtualmente el mismo valor para la incertidumbre estándar

Figura E.3.1



La Figura compara (A) la ley de propagación de la incertidumbre y (B) la propagación de distribuciones para tres magnitudes de entrada independientes.  $g(\xi_i)$  es la función de densidad de probabilidad (FDP) asociada con  $x_i$  y  $g(\eta)$  la función de densidad para el resultado.

asociada a la estimación del mensurando. Las diferencias se vuelven apreciables para distribuciones alejadas de la distribución Normal y cuando el mensurando depende de forma no lineal de una o más magnitudes de entrada. Cuando existe una falta de linealidad apreciable la aplicación del enfoque GUM básico presentado en la sección 8 es bastante pobre. La GUM trata la no linealidad extendiendo el cálculo para incluir términos de mayor orden (la referencia H.2 proporciona más detalles). En este caso el enfoque Kragten (Apéndice E2) proporciona una estimación más realista de la incertidumbre que la ecuación de primer orden de la sección 8.2.2, debido a que el enfoque Kragten calcula los cambios que se producen en el resultado cuando varía la incertidumbre estándar de las magnitudes de entrada. MCS (para un número suficientemente elevado de simulaciones) proporciona una aproximación todavía mejor porque adicionalmente explora los extremos de las distribuciones de entrada y de salida. Cuando las distribuciones se alejan de modo significativo de la normalidad, los enfoques Kragten y GUM básico proporcionan una estimación de la incertidumbre estándar mientras que MCS puede proporcionar una indicación de la distribución y, por tanto, proporciona una mejor indicación del “intervalo de cobertura” real que el intervalo  $y \pm U$ .

Las principales desventajas del MCS son:

- Mayor complejidad y tiempo necesario para el cálculo, especialmente si es necesario obtener intervalos fiables.
- Las incertidumbres calculadas varían de una simulación a la siguiente debido a la naturaleza intencionadamente aleatoria de la simulación;
- Es difícil identificar a las más importantes contribuciones a la incertidumbre combinada sin repetir la simulación.

Sin embargo en la mayoría de los casos es útil para desarrollar una estrategia adecuada utilizar conjuntamente el método GUM básico, el enfoque Kragten y la MCS ya que cada uno proporciona conocimiento de diferentes partes del problema. Diferencias significativas entre el método GUM básico y el enfoque de Kragten suelen indicar una no linealidad apreciable, mientras que amplias diferencias entre Kragten o GUM básico y MCS pueden significar alejamientos importantes de la normalidad. Cuando métodos distintos proporcionan resultados significativamente

**Tabla E3.1: Fórmulas de hoja de cálculo para la Simulación de Monte Carlo**

Distribución	Fórmula según la FDP <sup>Nota 1</sup>
<b>Normal</b>	NORMINV(RAND(), $x$ , $u$ )
<b>Rectangular</b>	
Semi intervalo proporcionado $a$ :	$x+2*a*(RAND()-0.5)$
Incertidumbre estándar proporcionada $u$ :	$x+2*u*SQRT(3)*(RAND()-0.5)$
<b>Triangular</b>	
Semi intervalo proporcionado $a$ :	$x+a*(RAND()-RAND())$
Incertidumbre estándar proporcionada $u$ :	$x+u*SQRT(6)*(RAND()-RAND())$
<sup>Nota2</sup> $t$	$x+u*TINV(RAND(),v_{eff})$

Nota 1. En estas fórmulas,  $x$  debe reemplazarse con el valor de la magnitud de entrada  $x_i$ ,  $u$  con el correspondiente a la incertidumbre estándar,  $a$  con el semintervalo de la distribución triangular o rectangular, según corresponda, y  $v$  con los correspondientes grados de libertad.

Nota 2. Esta fórmula es de aplicación cuando se dispone del valor de la incertidumbre estándar y se sabe que se corresponde a una distribución  $t$  con  $v$  grados de libertad. Caso típico de una incertidumbre estándar proporcionada junto con sus grados efectivos de libertad  $v_{eff}$ .

diferentes, deberían investigarse los motivos para estas diferencias.

### E.3.4 Hoja de cálculo para la implementación

La MCS se implementa mejor en un software diseñado específicamente. No obstante es posible utilizar funciones de hoja de cálculo como las que se describen en la Tabla E3.1 para proporcionar estimaciones MCS para tamaños modestos de simulación. El procedimiento se describe utilizando el siguiente ejemplo simple, en el que el valor de  $y$  se calcula a partir de los valores de entrada  $a$ ,  $b$  y  $c$ , de acuerdo con

$$y = \frac{a}{b - c}$$

(Esto puede corresponder, por ejemplo, a una fracción en masa calculada a partir de la determinación de la masa de un analito  $a$  y

pequeñas masas de valor bruto y de tara *b* y *c* respectivamente). Los valores de las incertidumbres estándar y las distribuciones asignadas de *a* a *c* se recogen en las filas 3 y 4 de la Tabla E3.2.

La Tabla E3.2 ilustra también este procedimiento:

- i) Los valores de los parámetros de entrada y sus incertidumbres estándar (*u*, opcionalmente para distribuciones rectangulares o triangulares, el semi intervalo) se introducen en las filas 3 y 4 de la hoja de cálculo.
- ii) El cálculo del resultado *y* se introduce en la fila 3, a la derecha de la lista de los valores de entrada.
- iv) A partir de la fila correspondiente debajo de los valores e incertidumbres (la fila 8 es la fila inicial en la Tabla E3.2), las fórmulas correspondientes a cada distribución se introducen debajo de cada parámetro de entrada. En la Tabla E3.1 se presentan

fórmulas de hoja de cálculo útiles para la generación de muestras aleatorias a partir de diferentes FDP. Debe tenerse en cuenta que las fórmulas debe incluir referencias *fijas* a las filas que contienen los valores de los parámetros e incertidumbres (estas referencias fijas se indican mediante el símbolo \$ en la fórmula).

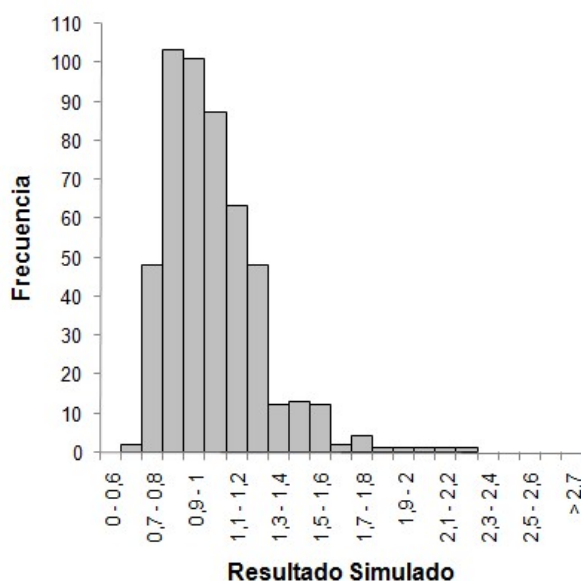
- v) El cálculo del resultado *y* se copia en la primera fila de los valores aleatorios, a la derecha de los valores de entrada.
- vi) La fila que contiene la fórmula de generación de valores aleatorios y la fórmula correspondiente a los valores calculados se copia debajo para proporcionar el número deseado de réplicas (500 en la Tabla E3.2)
- vii) La estimación MCS de la incertidumbre estándar y es la desviación estándar de todos los valores simulados de *y*; esto se recoge en la celda G4 de la Tabla E3.2.

**Tabla E3.2: hoja de cálculo de la implementación de la simulación de Monte Carlo**

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			a	b	c		y
3		Valor	1,00	3,00	2,00		=C3/(D3-E3)
4		Incertidumbre estándar	0,05	0,15	0,10		=STDEV(G8:G507)
5		Distribución	Normal	Normal	Normal		
6							
7		Simulación	a	b	c		y
8			=NORMINV(RAND(), C\$3,C\$4)	=NORMINV(RAND(), D\$3,D\$4)	=NORMINV(RAND(), E\$3,E\$4)		=C8/(D8-E8)
9			1,024702	2,68585	1,949235		1,39110
10			1,080073	3,054451	1,925224		0,95647
11			0,943848	2,824335	2,067062		1,24638
12			0,970668	2,662181	1,926588		1,31957
⋮			⋮	⋮	⋮		⋮
506			1,004032	3,025418	1,861292		0,86248
507			0,949053	2,890523	2,082682		1,17480
508							

Los valores de los parámetros se han introducido en la segunda fila de C2 a E2, y sus incertidumbres estándar en la fila siguiente (C3:E3). Los cálculos del resultado *y* se ha introducido en la celda G3. En la fila 8 se ha introducido la fórmula correspondiente para la generación de números aleatorios, junto con una copia del cálculo del resultado (celda G8, en este caso). Se debe tener en cuenta que la celda G8 hace referencia a los valores simulados en la fila 8. La fila 8 se ha copiado debajo para proporcionar el número deseado de réplicas de Monte Carlo; los valores muestran los resultados de la generación aleatoria de valores desde la fila 9 en adelante). La incertidumbre estándar y se calcula como la desviación estándar de los valores simulados de *y*.

Figura E3.1: Ejemplo de histograma de los resultados simulados



Se puede examinar la distribución mediante la generación de un histograma a partir de funciones de hoja de cálculo diseñadas específicamente. Para el presente ejemplo, utilizando los valores de la Tabla E3.2, 500 réplicas proporcionan una incertidumbre para  $y$  de 0,23. La repetición de la simulación diez veces (recalculando la hoja de cálculo) proporcionó valores de incertidumbre estándar en el rango de 0,197 a 0,247. La comparación con la incertidumbre estándar de 0,187, obtenida utilizando el enfoque GUM básico, muestra que la simulación generalmente proporciona estimaciones mayores para la incertidumbre estándar. El motivo se puede deducir observando un histograma de los resultados simulados (véase la Figura E3.1); aunque las distribuciones de los parámetros de entrada eran normales, la salida muestra un sesgo positivo apreciable que resulta en una incertidumbre estándar mayor de lo esperado. Esto se debe a una no linealidad significativa, debe tenerse en cuenta que las incertidumbres de  $b$  y  $c$  son fracciones apreciables del denominador  $b-c$ , que resultan en una proporción de valores muy pequeños para el denominador  $y$ , por tanto, elevadas estimaciones para  $y$ .

**E.3.5 Consideraciones prácticas al utilizar MCS para la evaluación de la incertidumbre**

Número de muestras MCS

MCS proporciona una buena estimación de la incertidumbre estándar incluso para simulaciones

con unos pocos cientos de reiteraciones; tan solo con 200 iteraciones, se espera que las incertidumbres estándar varíen alrededor del  $\pm 10\%$  de la mejor estimación, mientras que para un número de muestras entre 1 000 y 10 000, los rangos esperados son de entre el  $\pm 5\%$  y el  $\pm 1,5\%$  aproximadamente (tomando como base el intervalo del 95 % para la distribución chi-cuadrado). Teniendo en cuenta que muchas incertidumbres de las magnitudes de entrada provienen de un número mucho menor de observaciones, parecen ser adecuadas simulaciones MCS comparativamente pequeñas de 500 – 5 000 muestras, al menos para estudios valorativos y con frecuencia también para incertidumbres estándar reportadas. A tal fin, los cálculos MCS en hoja de cálculo suelen ser suficientes.

Intervalos de confianza de MCS

En principio es también posible estimar intervalos de confianza a partir de los resultados MCS sin utilizar los grados efectivos de libertad, por ejemplo mediante el uso de los cuantiles adecuados. En cualquier caso, es importante no confundirse por el aparente detalle de la FDP obtenida como resultado. Ha de tenerse presente la falta de conocimiento detallado sobre las FDP de las magnitudes de entradas, dado que no siempre es fiable la información sobre la que se basan estas FDP. Las colas de las FDP son particularmente sensibles a esta información. Por tanto, como se señala en la sección G 1.2, de la



GUM, “suele ser imprudente tratar de distinguir entre dos intervalos de confianza muy próximos (por ejemplo entre niveles de confianza del 94 % y del 96 %)”. La GUM indica además que obtener intervalos con niveles de confianza del 99 % o superior es especialmente difícil. Más aún, obtener información suficiente sobre las colas de las FDP de la magnitud de salida puede requerir calcular el resultado para, al menos,  $10^6$  reiteraciones. En este caso es importante asegurarse de que el generador de números aleatorios utilizado por el software es capaz de mantener la aleatoriedad para un número tan elevado de extracciones de las FDP de las magnitudes de entrada; esto exige un software numérico bien caracterizado. El GS1 recomienda algunos generadores fiables de números aleatorios.

#### Sesgo debido a asimetría en la distribución de salida

Cuando el modelo de medida es no lineal y la incertidumbre estándar asociada a la estimación de  $y$  es grande comparada con  $y$  (es decir,  $u(y)/y$  es mucho mayor del 10 %) la FDP de la MCS probablemente será asimétrica. En este caso el valor de la media calculada a partir de los resultados simulados será diferente del valor del mensurando calculado utilizando las estimaciones de las magnitudes de entrada (como en la GUM). Para la mayoría de las aplicaciones prácticas en las mediciones químicas, debería proporcionarse el resultado calculado a partir de los valores de entrada; puede utilizarse, no obstante, la estimación MCS para proporcionar la incertidumbre estándar asociada.

#### **E.3.6 Ejemplo de evaluación de la incertidumbre utilizando MCS**

El siguiente ejemplo se basa en el ejemplo A2, determinación de la concentración de hidróxido de sodio utilizando un material de referencia de ftalato ácido de potasio (KHP).

La función de medida de la concentración  $c_{\text{NaOH}}$  de NaOH es

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1\,000 m_{\text{KHP}} P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} V} \quad [\text{mol l}^{-1}],$$

donde

$m_{\text{KHP}}$  es la masa de KHP,

$P_{\text{KHP}}$  es la pureza del KHP,

$M_{\text{KHP}}$  es la masa molar del KHP, y

$V$  es el volumen de NaOH para la valoración del KHP.

Algunas de las magnitudes de la función de medida se expresan asimismo en términos de otras magnitudes. Es necesaria una representación de esta función en términos de magnitudes fundamentales ya que cada una de estas magnitudes debe describirse mediante una PDF según las bases del cálculo de Monte Carlo.

$m_{\text{KHP}}$  se obtiene por diferencia de pesadas.

$$m_{\text{KHP}} = m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2}$$

$M_{\text{KHP}}$  masa molar de KHP comprende cuatro términos que se corresponden con los diferentes elementos de la fórmula molecular:

$$M_{\text{KHP}} = M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}$$

$V$  depende de la temperatura y de la calibración del sistema de medida:

$$V = V_T [1 + \alpha(T - T_0)]$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión volumétrica del agua,  $T$  es la temperatura del laboratorio y  $T_0$  es la temperatura a la que se calibró el matraz

Además, se incluye una magnitud que representa los efectos de repetibilidad,  $R$ .

La función de medida resultante es

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000(m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2})}{(M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}) V_T [1 - \alpha(T - T_0)]} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

Cada una de estas magnitudes se caracteriza por su correspondiente FDP, dependiendo de la información disponible sobre estas magnitudes. La Tabla A2.4 recoge estas magnitudes y las FDP que las caracterizan.

Dado que la contribución de  $V_T$  es dominante, se consideran dos FDP (Triangular, Normal) aparte de la Rectangular para ver el efecto en los resultados calculados.

La incertidumbre estándar  $u(c_{\text{NaOH}})$  calculada para la concentración  $c_{\text{NaOH}}$  con las tres FDP diferentes para la incertidumbre de  $V_T$  se corresponde muy bien con las obtenidas utilizando el método GUM (Tabla E3.3) o con el enfoque de Kragten. También los factores de cobertura  $k$ , obtenidos a partir de los valores de los resultados anteriores y posteriores al 2,5 % de las caídas de las colas, corresponden a los de una distribución normal y respaldan el uso de  $k = 2$  para la incertidumbre

expandida. En cualquier caso, la FDP para la concentración  $c_{\text{NaOH}}$  está visiblemente influenciada por la utilización de la distribución rectangular para la incertidumbre de  $V_T$ . Los cálculos se realizaron con un número de reiteraciones de Monte Carlo entre  $10^4$  y  $10^6$ ; en cualquier caso un valor de  $10^4$  proporciona

valores lo suficientemente estables para  $k$  y  $u(c_{\text{NaOH}})$ . Con número mayor de iteraciones se obtienen aproximaciones más ajustadas a las FDP.

**Tabla E3.3: Valores, incertidumbres y distribuciones del Ejemplo A2**

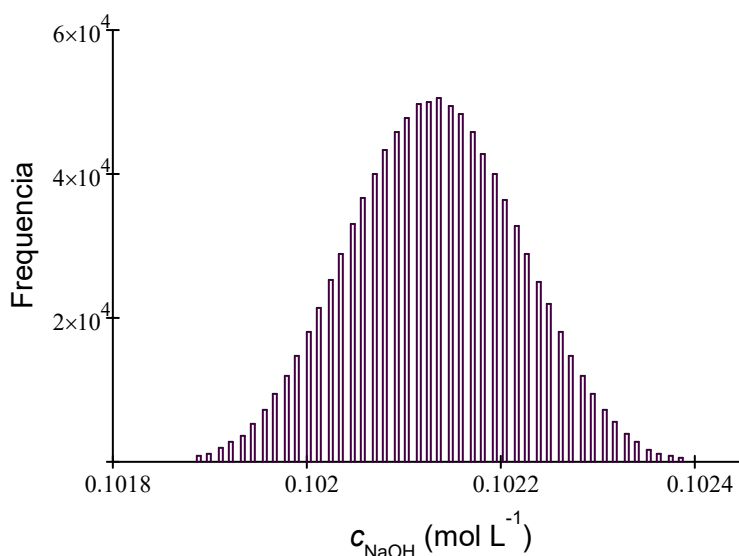
Magnitud	Descripción	Unidad	Valor	Incertidumbre estándar o semi-intervalo	Distribución
$R$	Factor de repetibilidad	1	1,000 0	0,000 5	Normal
$m_{\text{KHP},1}$	Recipiente y KHP	g	60,545 0	0,000 15	Rectangular
$m_{\text{KHP},2}$	Recipiente sin KHP	g	60,156 2	0,000 15	Rectangular
$P_{\text{KHP}}$	Pureza del KHP	1	1,000 0	0,000 5	Rectangular
$M_{\text{C}_8}$	Masa molar del $\text{C}_8$	$\text{mol}^{-1}$	96,085 6	0,003 7	Rectangular
$M_{\text{H}_5}$	Masa molar del $\text{H}_5$	$\text{mol}^{-1}$	5,039 7	0,000 20	Rectangular
$M_{\text{O}_4}$	Masa molar del $\text{O}_4$	$\text{mol}^{-1}$	63,997 6	0,000 68	Rectangular
$M_{\text{K}}$	Masa molar del K	$\text{mol}^{-1}$	39,098 3	0,000 058	Rectangular
$V_T$	Volumen de NaOH Para la valoración del KHP	mL	18,64	0,03	Rectangular
$T-T_0$	Factor de calibración de temperatura	K	0,0	1,53	Normal
$\alpha$	Coefficiente de expansión volumétrico	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	$2,1 \times 10^{-4}$	Despreciable	

**Tabla E3.3: Comparación de los valores de incertidumbre  $u(c_{\text{NaOH}})$  obtenidos utilizando la GUM y la MCS con FDP diferentes para la incertidumbre de  $V_T$**

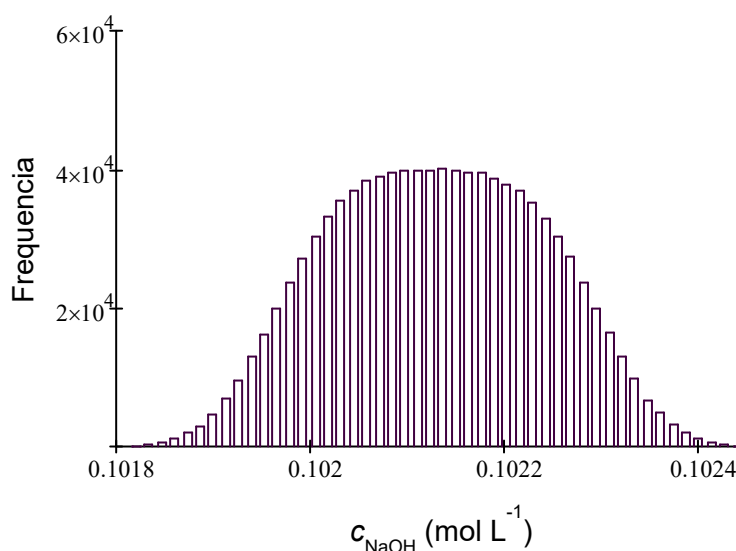
	$V_T$ FDP Triangular	$V_T$ FDP Normal	$V_T$ FDP Rectangular
GUM*	<b>0,000 099</b> mol L <sup>-1</sup>	0,000 085 mol L <sup>-1</sup>	0,000 11 mol L <sup>-1</sup>
MCS	<b>0,000 087</b> mol L <sup>-1</sup>	<b>0,000 087</b> mol L <sup>-1</sup>	0,000 11 mol L <sup>-1</sup>

\*Los resultados utilizando los enfoques GUM y Kragten [E.2] coinciden, al menos, con dos cifras significativas.

**Figura E3.2: Concentración de  $c_{\text{NaOH}}$  basada en  $V_T$  caracterizada por una FDP triangular  $k_{95}=1.94$   $u=0,000087$  valor GUM 0,00009**



**Figura E3.3: Como la Figura E3.2, pero con  $V_T$  caracterizada por una FDP Rectangular  $k_{95}=1,83$   $u=0,00011$**



### E.4 Incertidumbres de una calibración por mínimos cuadrados

**E.4.1** Un método analítico o un instrumento se calibran a menudo mediante la observación de respuestas,  $y$ , a diferentes niveles del analito,  $x$ . En la mayoría de los casos se considera que esta relación es lineal, según:

$$y = b_0 + b_1x \quad \text{Ec. E3.1}$$

Esta recta de calibración se utiliza entonces para obtener la concentración del analito  $x_{\text{pred}}$  de una muestra que produce una respuesta observada  $y_{\text{obs}}$  de

$$x_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - b_0)/b_1 \quad \text{Ec. E3.2}$$

Habitualmente se determinan las constantes  $b_1$  y  $b_0$  mediante una regresión de mínimos cuadrados ponderada o no ponderada de un conjunto de  $n$  pares de valores  $(x_i, y_i)$ .

**E.4.2** Hay cuatro fuentes principales de incertidumbre que se consideran para llegar a la incertidumbre de la concentración estimada  $x_{\text{pred}}$ :

- Variaciones aleatorias en la medida de  $y$ , que afectan tanto a las respuestas referencia  $y_i$  como a la respuesta medida  $y_{\text{obs}}$ .
- Efectos aleatorios que resultan en errores en los valores de referencia asignados  $x_i$ .
- Los valores  $x_i$  y  $y_i$  pueden estar sujetos a una compensación desconocida, por ejemplo la que surge cuando los valores de  $x$  se obtienen de una dilución en serie de una solución stock.
- La asunción de linealidad puede no ser válida.

De estos, los más significativos en la práctica normal son las variaciones aleatorias en  $y$ , y aquí se detallan los métodos para estimar la incertidumbre para esta fuente. Las fuentes restantes también se consideran brevemente para proporcionar una indicación de los métodos disponibles.

**E.4.3** La incertidumbre  $u(x_{\text{pred}}, y)$  de un valor predicho  $x_{\text{pred}}$  debido a la variabilidad de  $y$  puede estimarse de varias maneras:

#### Mediante una varianza y covarianza calculadas.

Si los valores de  $b_1$  y  $b_0$ , sus varianzas  $\text{var}(b_1)$ ,  $\text{var}(b_0)$  y sus covarianzas,  $\text{covar}(b_1, b_0)$ , se determinan mediante el método de mínimos cuadrados, la varianza de  $x$ ,  $\text{var}(x)$ , que se obtiene

usando la fórmula del capítulo 8 y diferenciando las ecuaciones normales, viene dada por

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{\text{var}(y_{\text{obs}}) + x_{\text{pred}}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{\text{pred}} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{Ec. E3.3}$$

y la incertidumbre correspondiente  $u(x_{\text{pred}}, y)$  es  $\sqrt{\text{var}(x_{\text{pred}})}$ .

#### Mediante datos de calibración.

La fórmula anterior para  $\text{var}(x_{\text{pred}})$  puede escribirse en términos de un conjunto de  $n$  puntos de datos,  $(x_i, y_i)$ , utilizados para determinar la función de calibración:

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \text{var}(y_{\text{obs}}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i} \right) \quad \text{Ec. E3.4}$$

donde  $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{(n - 2)}$ ,  $(y_i - y_{fi})$  es el

residual para el punto  $i^{\text{ésimo}}$ ,  $n$  es el número de puntos de datos en la calibración,  $b_1$  es el mejor gradiente ajustado,  $w_i$  el peso asignado a  $y_i$  y  $(x_{\text{pred}} - \bar{x})$  la diferencia entre  $x_{\text{pred}}$  y la media  $\bar{x}$  de los  $n$  valores  $x_1, x_2, \dots$

Para datos no ponderados y cuando  $\text{var}(y_{\text{obs}})$  se base en  $p$  medidas, la ecuación E3.4 es

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n} \right) \quad \text{Ec. E3.5}$$

Esta es la fórmula que se utiliza en el ejemplo 5 con  $S_{xx} = \left[ \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right] = \sum (x_i - \bar{x})^2$ .

#### Mediante información dada por el software utilizado para derivar las curvas de calibración.

Algunos programas dan el valor de  $S$ , descrito de varias maneras por ejemplo como RMS error o error estándar residual. Esto puede utilizarse en la ecuación E3.4 o E3.5. Sin embargo algunos programas pueden dar también la desviación estándar  $s(y_c)$  de un valor de  $y$  calculado desde la línea ajustada para algún valor nuevo de  $x$  y esto se puede utilizar para calcular  $\text{var}(x_{\text{pred}})$ , para  $p=1$

$$s(y_c) = S \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n}}$$

dando, en comparación con la ecuación E3.5,

$$\text{var}(x_{pred}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad \text{Ec. E3.6}$$

**E.4.4** Los valores de referencia  $x_i$  pueden tener incertidumbres cada uno, que se propagan hasta el resultado final. En la práctica, las incertidumbres en estos valores son pequeñas comparadas con las incertidumbres en las respuestas del sistema  $y_i$ , y pueden ignorarse. Una estimación aproximada de la incertidumbre  $u(x_{pred}, x_i)$  en un valor predicho  $x_{pred}$  debido a la incertidumbre en un valor de referencia particular  $x_i$  es

$$u(x_{pred}, x_i) \approx u(x_i)/n \quad \text{Ec. E3.7}$$

donde  $n$  es el número de valores  $x_i$  utilizados en la calibración. Esta expresión se puede utilizar para comprobar la significación de  $u(x_{pred}, x_i)$ .

**E.4.5** La incertidumbre que surge de la asunción de una relación lineal entre  $y$  y  $x$  no es lo suficientemente grande habitualmente como para requerir una estimación adicional. Siempre y cuando los residuales muestren que no hay una desviación sistemática en esta relación asumida, la incertidumbre que surge de esta asunción (en adición a lo cubierto por el incremento resultante de la varianza de  $y$ ) puede considerarse despreciable. Si los residuales muestran una tendencia sistemática puede que sea necesario incluir términos más altos en la función de

calibración. Los métodos para calcular  $\text{var}(x)$  en estos casos se dan en textos normalizados. Es también posible realizar un juicio basado en el tamaño de la tendencia sistemática.

**E.4.6** Los valores  $x$  e  $y$  pueden estar sujetos a una compensación constante desconocida (por ejemplo, la que surge cuando se obtienen los valores de  $x$  de una dilución en serie de una disolución stock que tiene una incertidumbre en su valor certificado). Si las incertidumbres estándar de  $y$  y  $x$  de estos efectos son  $u(y, \text{const})$  y  $u(x, \text{const})$ , entonces la incertidumbre del valor interpolado  $x_{pred}$  viene dada por:

$$u(x_{pred})^2 = u(x, \text{const})^2 + (u(y, \text{const})/b_1)^2 + \text{var}(x) \quad \text{Ec. E3.8}$$

**E.4.7** Las cuatro componentes de la incertidumbre descritas en E.4.2 pueden calcularse utilizando las ecuaciones Eq. E3.3 a Eq. E3.8. La incertidumbre global que surge del cálculo de una calibración lineal puede calcularse combinando estas cuatro componentes de forma normal.

**E.4.8** Mientras que los cálculos indicados anteriormente son aceptables para la mayoría de casos comunes de regresiones por mínimos cuadrados, no aplican a métodos de modelización más generales que consideran las incertidumbres de  $x$  o correlaciones entre  $x$  y/o  $y$ . Se puede encontrar un tratamiento de estos casos más complejos en la Norma ISO TS 28037, Determinación y uso de funciones de calibración lineal [H.28].

## E.5 Documentar la incertidumbre dependiente del nivel de analito

### E.5.1 Introducción

**E.5.1.1** A menudo se observa en química analítica que, en un rango amplio de concentraciones de analito (niveles), las contribuciones dominantes a la incertidumbre global varían aproximadamente de forma proporcional según el nivel del analito, esto es  $u(x) \propto x$ . En tales casos es prudente estimar las incertidumbres como desviaciones estándar relativas o coeficientes de variación (por ejemplo, %CV).

**E.5.1.2** Cuando la incertidumbre no está afectada por el nivel, por ejemplo a niveles bajos, o cuando se trata de un rango estrecho de niveles de analito, es generalmente más sensato estimar la incertidumbre como un valor absoluto.

**E.5.1.3** En algunos casos, son importantes tanto los efectos proporcionales como los constantes. Esta sección expone un enfoque general para registrar la información de la incertidumbre en el que la variación de la incertidumbre con el nivel de analito es importante, e informarlo como un simple coeficiente de variación no es adecuado.

### E.5.2 Base del enfoque

**E.5.2.1** Para permitir ambos, tanto la proporcionalidad de la incertidumbre y la posibilidad de un valor esencialmente constante con el nivel, se utiliza la siguiente expresión:

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

En la que

$u(x)$  es la incertidumbre estándar combinada en el resultado  $x$  (que es, la incertidumbre expresada como desviación estándar)

$s_0$  representa una contribución constante a la incertidumbre global

$s_1$  es una constante de proporcionalidad.

La expresión se basa en el método normal de combinación de dos contribuciones a la incertidumbre global, asumiendo que una contribución ( $s_0$ ) es constante y una ( $xs_1$ ) proporcional al resultado. La Figura E.5.1 muestra la forma de esta expresión.

NOTA: El enfoque dado anteriormente es práctico solamente cuando es posible calcular un gran número de valores. Cuando se emplee un estudio experimental, no siempre será posible establecer la relación parabólica pertinente. En dichas circunstancias, se puede realizar una aproximación adecuada mediante una

regresión lineal simple mediante 4 o más incertidumbres combinadas, obtenidas a diferentes concentraciones de analito. Este procedimiento es coherente con el utilizado en estudios de repetibilidad y reproducibilidad de acuerdo con la Norma ISO 5725:1994. La expresión adecuada es entonces  $u(x) \approx s'_0 + x \cdot s'_1$

**E.5.2.2** La figura puede dividirse en regiones aproximadas (de **A** a **C** en la figura):

**A:** La incertidumbre está dominada por el término  $s_0$ , que es más o menos constante y cercano a  $s_0$ .

**B:** La incertidumbre resultante es mayor significativamente que  $s_0$  o  $xs_1$ , y su curvatura es visible, ya que ambos términos contribuyen significativamente.

**C:** El término  $xs_1$  domina; la incertidumbre surge casi linealmente cuando se incrementa  $x$  y es cercana a  $xs_1$ .

**E.5.2.3** Quede claro que en algunos casos experimentales la forma completa de la curva no es evidente. Muy a menudo, todo el rango de valores de analito que se informa permitido por el método cae dentro de una única zona de la gráfica; el resultado es una serie de casos que se tratan con más detalle a continuación.

### E.5.3 Documentando los datos de incertidumbre dependientes del nivel

**E.5.3.1** En general, las incertidumbres pueden documentarse en la forma de un valor para cada  $s_0$  y  $s_1$ . Los valores pueden utilizarse para proporcionar una estimación de la incertidumbre para el alcance del método. Esto es particularmente valioso cuando se implementan los cálculos para métodos bien caracterizados en sistemas informáticos, en los que la forma general de la ecuación puede implementarse independientemente de los valores de los parámetros (uno de los cuales puede ser cero - ver a continuación). Se recomienda por lo tanto que, excepto en casos especiales descritos a continuación o cuando la dependencia es fuerte pero no lineal\*, las incertidumbres se documenten

\* Un ejemplo importante de dependencia no lineal es el efecto del ruido instrumental en medidas de absorbancia en absorbancias altas cercanas al límite superior de la capacidad del instrumento. Esto es particularmente destacado cuando la absorbancia se

en la forma de valores constantes representados por  $s_0$  y términos variables representados por  $s_I$ .

#### E.5.4. Casos especiales

##### E.5.4.1. Incertidumbre no dependiente del nivel de analito ( $s_0$ dominante)

La incertidumbre será en general efectivamente independiente de la concentración de analito cuando:

- El resultado sea cercano a cero (por ejemplo dentro del límite de detección establecido para el método). Región **A** de la Figura E.5.1.
- El rango posible de resultados (establecido en el alcance del método o en el alcance de la estimación de incertidumbre) es pequeño comparado con el nivel observado.

Bajo estas circunstancias, el valor de  $s_I$  puede registrarse como cero.  $s_0$  es habitualmente la incertidumbre estándar calculada.

##### E.5.4.2. Incertidumbre completamente dependiente del analito ( $s_I$ dominante)

Cuando el resultado está alejado del cero (por ejemplo, superior al ‘límite de determinación’) y hay evidencias claras de que la incertidumbre cambia proporcionalmente con el nivel de analito permitido en el alcance del método, el término  $xs_I$  domina (véase la Región **C** en la Figura E.5.1). Bajo estas circunstancias, y cuando el alcance del método no incluye niveles de analito cercanos al cero,  $s_0$  puede ser registrada razonablemente como cero y  $s_I$  es sencillamente la incertidumbre expresada como una desviación estándar relativa.

##### E.5.4.3. Dependencia intermedia

En casos intermedios, y en particular cuando la situación corresponde a la región **B** de la Figura E.5.1, se pueden considerar dos enfoques:

---

calcula desde la transmitancia (en espectroscopia infrarroja). Bajo estas circunstancias, el ruido de fondo causa incertidumbres grandes a altas absorbancias, y la incertidumbre aumenta mucho más rápido de lo que podría predecir una estimación lineal. El enfoque habitual es reducir la absorbancia, por dilución, para llevar los valores de absorbancia dentro del rango de trabajo; El modelo lineal normalmente utilizado, podría ser adecuado aquí. Otros ejemplos incluyen la respuesta ‘sigmoideal’ de algunos métodos de inmunoensayos.

#### a) Aplicar una dependencia variable

El enfoque más general es determinar, registrar y utilizar tanto  $s_0$  como  $s_I$ . La estimación de incertidumbre puede, cuando se necesita, realizarse sobre la base del resultado informado. Este es el enfoque recomendado cuando resulte práctico.

NOTA: Véase la nota de la sección E.5.2.

#### b) Aplicar una aproximación fija

Una alternativa que puede utilizarse en ensayo en general y en la que

- La dependencia no es muy fuerte (esto es, la evidencia de proporcionalidad es débil)
- o
- el rango de resultados esperado es moderado

lleva en ambos casos a incertidumbres que no varían en más de un 15% de la estimación media de incertidumbre, puede ser en ocasiones razonable calcularla e introducir un valor de incertidumbre fijo para su utilización general, basado en la media de los valores esperados. Esto es,

*bien*

una media o valor típico de  $x$  se utiliza para calcular una estimación de incertidumbre fija, y esto se utiliza en lugar de estimaciones individuales calculadas

o

se obtiene una única desviación estándar, basada en estudios de materiales que cubren todo el rango de niveles de analito permitidos (dentro del alcance de la estimación de incertidumbre), y hay pocas evidencias que justifiquen una asunción de proporcionalidad. Esto se puede tratar como un caso de dependencia cero, y la desviación estándar relevante se registra como  $s_0$ .

#### E.5.5. Determinar $s_0$ y $s_I$

**E.5.5.1.** En los casos especiales en los que domina un término, será suficiente con utilizar la incertidumbre como una desviación estándar o una desviación estándar relativa con valores  $s_0$  y  $s_I$ . Si la dependencia es menos obvia, puede ser necesario, en cualquier caso, determinar  $s_0$  y  $s_I$  indirectamente a partir de series de estimaciones de incertidumbre a diferentes niveles de analito.

**E.5.5.2.** Dado un cálculo de incertidumbre combinada de varios de los componentes, algunos

de los cuales dependen del nivel de analito mientras otros no, puede ser posible investigar la dependencia de la incertidumbre global con el nivel de analito mediante simulación. El procedimiento es el siguiente:

- 1: Calcular (u obtener experimentalmente) incertidumbres  $u(x_i)$  para al menos diez niveles  $x_i$  de analito, cubriendo todo el rango permitido.
2. Trazar  $u(x_i)^2$  frente a  $x_i^2$
3. Mediante regresión lineal, obtener la estimación de  $m$  y  $c$  para la recta  $u(x)^2 = mx^2 + c$
4. Calcular  $s_0$  y  $s_1$  a partir de  $s_0 = \sqrt{c}$ ,  $s_1 = \sqrt{m}$
5. Registrar  $s_0$  y  $s_1$

**E.5.6. Informe**

**E.5.6.1.** El enfoque descrito aquí permite la estimación de la incertidumbre estándar para un único resultado. En principio, cuando se informa de la incertidumbre estándar, puede ser mediante la forma

$$[\text{resultado}] \pm [\text{incertidumbre}]$$

donde la incertidumbre como desviación estándar se calcula según lo indicado anteriormente, y si es necesario se expande (habitualmente mediante un factor de dos) para proporcionar más confianza. Cuando se informa de varios resultados a la vez, es posible y perfectamente aceptable dar una estimación de la incertidumbre que aplique a todos los resultados informados.

**E.5.6.2.** Tabla E.5.1 proporciona algunos ejemplos. Los valores de incertidumbre para una lista de diferentes análisis puede tabularse siguiendo principios similares.

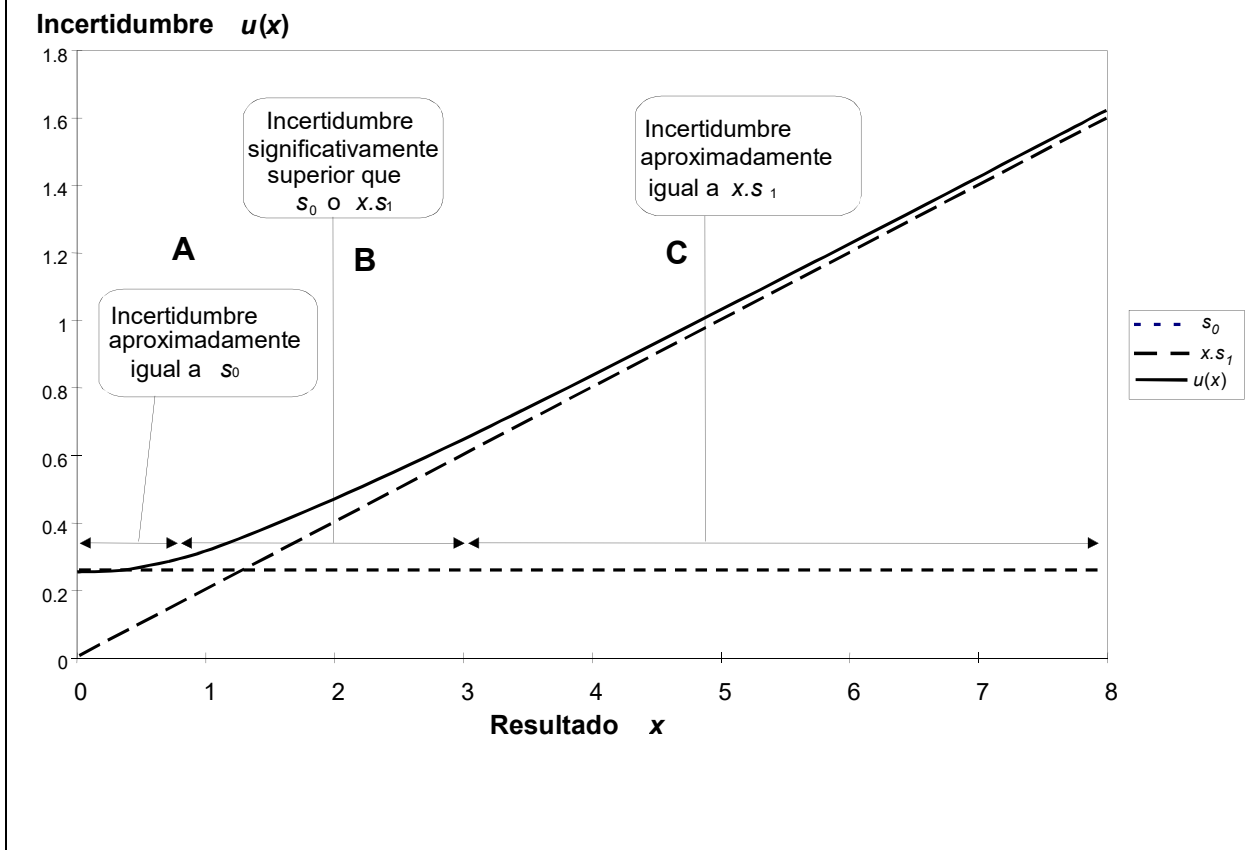
NOTA: Cuando se usa un ‘límite de detección’ o ‘límite máximo permitido’ para dar resultados bajo la forma “<x” o “nd”, puede ser necesario indicar los límites utilizados además de las incertidumbres aplicables a los resultados que superan los límites máximos permitidos.

**Tabla E.5.1: Resumen de la incertidumbre para varios ejemplos**

Situación	Término Dominante	Ejemplo(s) de informe
Incertidumbre esencialmente constante para todos los resultados	$s_0$ o aproximación fija (secciones E.5.4.1. o E.5.4.3.a)	Desviación estándar: incertidumbre expandida; intervalo de confianza del 95 %
incertidumbre generalmente proporcional al nivel	$xs_1$ (véase sección E.5.4.2.)	Desviación estándar relativa o coeficiente de variación, opcionalmente como porcentaje.
Mezcla de proporcionalidad y valor limitante bajo para la incertidumbre	Caso intermedio (sección E.5.4.3.)	Se indica CV o DER, opcionalmente como porcentaje, junto con el límite inferior como desviación estándar.



Figura E.5.1: Variación de la incertidumbre con el resultado observado



## Apéndice F. Incertidumbre de Medida en el Límite de Detección/Límite de Determinación

### F.1. Introducción

**F.1.1.** En concentraciones bajas, se vuelven importantes un número creciente de efectos, incluyendo, por ejemplo,

- La presencia de ruido o línea base inestable,
- La contribución de interferencias a la señal (total),
- La influencia de cualquier blanco analítico usado, y
- Pérdidas durante la extracción, separación o limpieza.

Debido a tales efectos, con la disminución de las concentraciones de analito, la incertidumbre relativa asociada con el resultado tiende a aumentar, primero a una parte significativa del resultado y finalmente hasta el punto donde el intervalo de incertidumbre (simétrico) incluye el cero. Esta región se asocia típicamente con el límite experimental de detección para un determinado método.

**F.1.2.** La terminología y procedimientos asociados con la medición y el informe sobre los bajos niveles de analito han sido extensamente analizados en otra parte (Ver Bibliografía [H.29-H.32] para ejemplos y definiciones). Aquí, el término 'límite de detección' sigue la recomendación IUPAC de referencia H.31 que define el límite de detección como una cantidad real de analito que lleva con una alta probabilidad a la conclusión que el analito está presente, considerando un criterio de decisión particular. El criterio de decisión ('valor crítico') por lo general se establece para garantizar una baja probabilidad de informar que el analito está presente cuando de hecho está ausente. Siguiendo esta regla, un analito es declarado presente cuando la respuesta observada está por encima del valor crítico. El límite de detección es por lo general aproximadamente dos veces el valor crítico expresado en términos de concentración de analito.

**F.1.3.** Es ampliamente aceptado que el uso más importante del 'límite de detección' es mostrar donde el funcionamiento del método llega a ser

insuficiente para una cuantificación aceptable, por lo que se pueden hacer mejoras. Idealmente, por tanto, las mediciones cuantitativas no deben realizarse en esta región. No obstante, muchos analitos son importantes a muy bajos niveles en los que es inevitable realizar mediciones en esa región, y declarar resultados en la misma.

**F.1.4.** La Guía ISO sobre la Incertidumbre de Medida [H.2] no da instrucciones explícitas para la estimación de la incertidumbre cuando los resultados son pequeños y las incertidumbres grandes comparadas con los resultados. De hecho, la forma básica de 'la ley de propagación de las incertidumbres', descrita en el capítulo 8 de esta guía, puede dejar de aplicarse con exactitud en esta región; una hipótesis en que se basa el cálculo es que la incertidumbre es pequeña en relación con el valor del mensurando. Una dificultad extra, filosófica, se deduce de la definición de incertidumbre dada por la Guía ISO: aunque observaciones negativas son bastante posibles, e incluso comunes en esta región, una dispersión implícita incluyendo valores por debajo de cero no puede ser "...razonablemente atribuible al valor del mensurando" cuando el mensurando es una concentración, porque las concentraciones en sí mismas no pueden ser negativas.

**F.1.5.** Estas dificultades no se oponen a la aplicación de los métodos descritos en esta guía, pero se requiere cierta cautela en la interpretación y presentación de informes de los resultados de la estimación de la incertidumbre de medida en esta región. El propósito del presente Anexo es ofrecer una orientación para suplementar lo que ya existe en otras fuentes.

NOTA: Consideraciones similares pueden aplicarse a otras regiones; por ejemplo, fracciones molares o de masa cerca del 100 % pueden dar lugar a dificultades similares.

### F.2. Observaciones y estimaciones

**F.2.1.** Un principio fundamental de la ciencia de la medición es que *los resultados son estimaciones de los valores verdaderos*. Los resultados analíticos, por ejemplo, están

disponibles inicialmente en unidades de la señal observada, por ejemplo, mV, unidades de absorción, etc. Para la comunicación a un público más amplio, especialmente a clientes de un laboratorio o de otras autoridades, los datos iniciales necesitan ser convertidos a una cantidad química, como concentración o cantidad de sustancia. Esta conversión requiere usualmente un procedimiento de calibración (que puede incluir, por ejemplo, correcciones para las pérdidas observadas y bien caracterizadas). Cualquiera que sea la conversión, sin embargo, la figura generada sigue siendo una observación, o señal. Si el experimento es llevado a cabo correctamente, esta observación sigue siendo la ‘mejor estimación’ del valor del mensurando.

**F.2.2.** Las observaciones no son a menudo limitadas por los mismos límites fundamentales que se aplican a las concentraciones reales. Por ejemplo, es perfectamente razonable informar una ‘concentración observada’, es decir, una estimación, por debajo de cero. Es igualmente razonable hablar de una dispersión de posibles *observaciones* que se extienden en la misma región. Por ejemplo, al realizar una medición objetiva sobre una muestra sin analito, se *debería* comprobar que alrededor de la mitad de las observaciones caen por debajo de cero. En otras palabras, los informes como

$$\text{concentración observada} = 2,4 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{concentración observada} = -4,2 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$$

no solo son posibles; deberían considerarse como declaraciones válidas sobre las observaciones y sus valores medios.

**F.2.3.** Durante la presentación de informes y sus incertidumbres asociadas a un público informado, no hay obstáculo, ni contradicción, en informar la mejor estimación y su incertidumbre asociada, incluso cuando el resultado implica una situación física imposible. De hecho, en algunas circunstancias (por ejemplo, al informar de un valor para un blanco analítico que posteriormente se utiliza para corregir otros resultados), es absolutamente esencial informar la observación y su incertidumbre, por grande que sea.

**F.2.4.** Esto continúa siendo cierto siempre que el uso final de los resultados este en duda. Puesto que sólo la observación y su incertidumbre asociada se pueden utilizar directamente (por ejemplo, en otros cálculos, en el análisis de tendencias o para la re-interpretación), la

observación no censurada debe estar siempre disponible.

**F.2.5.** Lo correcto es en consecuencia informar observaciones válidas y sus incertidumbres asociadas independientemente de los valores.

### **F.3. Resultados interpretados y declaraciones de cumplimiento**

**F.3.1.** A pesar de lo anterior, hay que aceptar que muchos informes de análisis y declaraciones de conformidad incluyen alguna interpretación como ayuda al usuario final. Por lo general, esa interpretación incluiría cualquier conclusión relevante sobre los niveles de analito que podrían estar razonablemente presentes en un material. Tal interpretación es una deducción sobre el mundo real, y por lo tanto se debería esperar que (por el usuario final) se ajustase a los límites reales. Así, también, cualquier estimación de la incertidumbre asociada a los valores "reales". A continuación se resumen algunos de los enfoques aceptados. El primero (el uso de "menos que" o "mayor que") es por lo general coherente con la práctica existente. La Sección F.5. describe un enfoque basado en las propiedades de los intervalos de confianza clásicos. Esto es muy simple de usar y por lo general será adecuado para la mayoría de propósitos ordinarios. Donde las observaciones son particularmente propensas a caer por debajo de cero (o por encima del 100 %), sin embargo, el enfoque clásico puede conducir a intervalos pequeños poco realistas; en esta situación, el enfoque bayesiano descrito en la sección F.6 es probablemente más apropiado.

### **F.4. El uso de ‘menor que’ o ‘mayor que’ en la presentación de informes**

**F.4.1.** Donde el uso final de los informes de resultados es bien entendido, y el usuario final no puede ser informado de una manera realista de la naturaleza de las observaciones de medición, el uso de 'menor que', 'mayor que' etc. debe seguir la orientación general ya proporcionada (por ejemplo, en la referencia H.31) sobre la presentación de los resultados en niveles bajos.

**F.4.2.** Es pertinente una advertencia. Gran parte de la literatura sobre las capacidades de detección se basa en gran medida en las estadísticas de las observaciones repetidas. Debe quedar claro a los lectores de la guía actual, que la variación observada es rara vez una buena guía para la incertidumbre total de los resultados. Al igual que

con los resultados en cualquier otra región, se debe dar adecuadamente una consideración prudente a todas las incertidumbres que afectan a un determinado resultado antes de declarar los valores.

### F.5. Intervalos de incertidumbre expandida cerca de cero: Enfoque clásico

**F.5.1.** El resultado deseado es un intervalo de incertidumbre expandida que satisface tres requisitos:

1. Un intervalo que se encuentra dentro del rango posible (el 'rango posible' es el intervalo de concentraciones de cero hacia arriba).
2. Una cobertura cercana al nivel de confianza especificado, de modo que un intervalo de incertidumbre expandida que se supone corresponde aproximadamente a una confianza del 95 % se debería esperar que contenga el valor verdadero cerca del 95 % del tiempo.
3. Resultados declarados que tienen un mínimo sesgo a largo plazo.

**F.5.2.** Si la incertidumbre expandida se ha calculado utilizando la estadística clásica, el intervalo - incluyendo cualquier parte situada por debajo de cero - tendrá, por definición, una cobertura del 95 %. Sin embargo, dado que el valor (verdadero) del mensurando no puede estar fuera del rango posible, esto es posible simplemente truncando este intervalo en el extremo del rango posible y mantener todavía la cobertura requerida del 95 %. Por tanto, este intervalo de confianza clásica truncada mantiene la cobertura exacta del 95 %; esto es fácil de implementar usando las herramientas existentes.

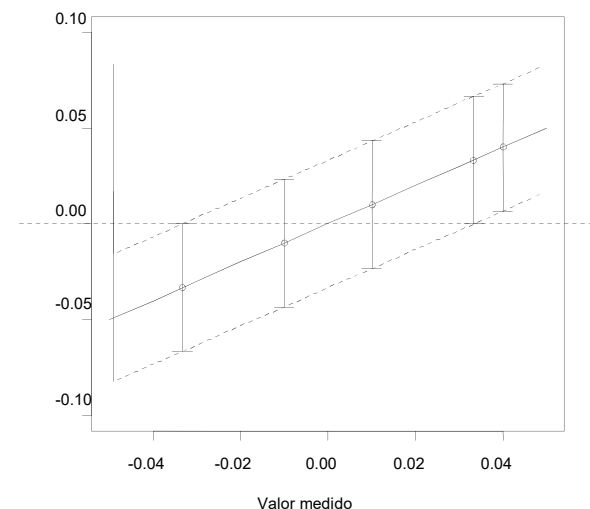
**F.5.3.** Cuando la observación media está también fuera del rango posible, y se requiere un intervalo para la concentración real, el resultado declarado únicamente se debe desplazar al cero. El cambio a este límite, sin embargo, conduce a un pequeño sesgo a largo plazo, que bien puede ser inaceptable para los clientes (o proveedores de PT) exigiendo datos brutos para su propio análisis estadístico. Estos clientes seguirán necesitando las observaciones iniciales, independientemente de los límites naturales. Sin embargo, el truncamiento sencillo a cero puede proporcionar un sesgo mínimo entre el rango de opciones examinadas hasta ahora para esta situación.

**F.5.4.** Si se sigue este procedimiento, el intervalo

de incertidumbre expandida se vuelve progresivamente más asimétrico cuando el resultado se acerca al límite. La figura 3 ilustra la situación cerca de cero, donde se informa la media medida hasta que la media cae por debajo de cero, siendo entonces cero el valor informado.

**F.5.5.** Finalmente, el intervalo clásico cae por completo más allá del límite natural, lo que implica un intervalo ajustado de  $[0, 0]$ . Esto puede tomarse razonablemente como una indicación de que los resultados son inconsistentes con cualquier posible concentración real. El analista normalmente debe volver a los datos originales y determinar la causa, así como cualquier otra observación de control de calidad aberrante.

**F.5.6.** Si es necesario declarar la incertidumbre estándar, así como el intervalo de incertidumbre expandida (asimétrico), se recomienda que la incertidumbre estándar utilizada en la elaboración del intervalo de confianza deba ser declarada sin cambio.



**Figura 3.** Truncamiento de intervalos de confianza clásicos cercanos a cero. La media varía entre -0,05 y 0,05, y la desviación estándar se fija en 0,01. La línea diagonal en negrita muestra cómo el valor declarado depende (antes del truncamiento) del valor observado; las líneas diagonales a trazos muestran el intervalo correspondiente. Las barras sólidas muestran el intervalo de incertidumbre declarado después del truncamiento. Téngase en cuenta que en los valores medios observados por debajo de cero, el intervalo truncado sencillo se convierte en irrazonablemente pequeño; véase el párrafo F5.8.

### F.6. Intervalos de incertidumbre expandida cerca de cero: Enfoque Bayesiano

**F.6.1.** Los métodos bayesianos permiten la combinación de información de mediciones con información previa sobre la posible (o probable) distribución de valores del mensurando. El enfoque combina una distribución ‘previa’ con una probabilidad (la distribución deducida solo de los resultados de la medición) para obtener una ‘distribución posterior’, que describe la distribución de los valores razonablemente atribuibles al mensurando. El intervalo de incertidumbre expandida es entonces elegido para contener una proporción adecuada de la distribución, mientras que el valor declarado puede ser cualquier valor señalado que convenientemente describe la posición de la distribución. La media, mediana y moda de la distribución posterior pueden ser usadas.

**F.6.2.** En el caso de una cantidad que se sabe limitada dentro de un intervalo particular (por ejemplo, por encima de cero) y una medición que proporciona información en forma de una distribución *t*, se puede demostrar [H.32] que la distribución resultante de valores posibles es de aproximadamente una distribución-*t* truncada. Para obtener un resultado con mínimo sesgo y un intervalo de incertidumbre expandida con una cobertura adecuada, se recomienda que

i) Se indicará el modo de la distribución posterior. Para una distribución-*t* truncada, este es el valor medio observado o cero si el valor medio observado es inferior a cero.

ii) El intervalo de incertidumbre expandida se calcula como el intervalo de densidad máximo que contiene la fracción requerida de la distribución posterior. El intervalo de densidad máximo es también el intervalo más corto que contiene la fracción requerida de la distribución.

**F.6.3.** Para una distribución *t* basada en un valor observado  $\bar{x}$ , incertidumbre estándar *u* y grados de libertad (efectivos) *veff* el intervalo de máxima densidad para el caso de un límite inferior a cero y nivel de confianza *p* se pueden obtener de la siguiente manera:

i) Calcular

$$P_{\text{tot}} = 1 - P_t(-\bar{x}/u, v_{\text{eff}})$$

donde  $P_t(q, v)$  es la probabilidad acumulada de la *t* de Student.

ii) Establecer

$$q_1 = q_t(1 - (1 - pP_{\text{tot}})/2, v_{\text{eff}})$$

donde  $q_t(P, v)$  es el cuantil de la distribución *t* de Student para la probabilidad acumulativa *P* y *veff* grados de libertad y *p* el nivel de confianza deseado (normalmente 0,95).

iii) Si  $(\bar{x} - uq_1) \geq 0$ , establecer el intervalo para  $\bar{x} \pm uq_1$ . Si  $(\bar{x} - uq_1) < 0$ , el intervalo se establece para

$$\left[ 0, \bar{x} + uq_t \left( P_t(-\bar{x}/s, v_{\text{eff}}) + pP_{\text{tot}} \cdot v_{\text{eff}} \right) \right]$$

NOTA: Con el uso de las hojas de cálculo MS Excel u OpenOffice Calc, las implementaciones de  $P_t$  and  $q_t$  son las siguientes:

$$P_t(q, v) = \begin{cases} \text{TDIST}(\text{ABS}(q), v, 2)/2 & q < 0 \\ 1 - \text{TDIST}(q, v, 2)/2 & q \geq 0 \end{cases}$$

$$q_t(P, v) = 1 - \text{TINV}(2*(1-P), v),$$

donde *q* y *v* en las fórmulas de la hoja de cálculo se reemplazan con el cuantil requerido  $(-\bar{x}/u)$  y grados de libertad *veff*, y *P* es la probabilidad acumulativa deseada (por ejemplo, 0,95).

La complejidad adicional se deriva del hecho de que la función TDIST proporciona sólo las probabilidades superiores de la cola para  $P_t$  y TINV proporciona sólo un valor de dos colas para  $q_t$ .

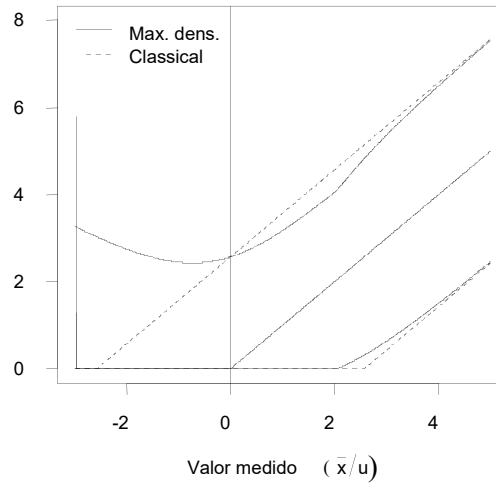
**F.6.4.** El intervalo Bayesiano proporciona el mismo sesgo mínimo que el enfoque clásico descrito en la sección F.5., con la propiedad útil que como el valor medio observado desciende aún más por debajo de cero, la incertidumbre declarada aumenta. Esto lo hace particularmente apropiado para informar resultados que se espera caigan consistentemente muy cerca de un límite de cero o de 100 %, como en la estimación de pureza para los materiales altamente puros. El intervalo es, sin embargo, considerablemente más estrecho que el intervalo clásico en el rango de  $0 < \bar{x} < 5u$ , por lo que no tiene exactamente el 95% de éxito.

**F.6.5.** En cuanto al enfoque clásico, el cálculo del valor declarado y del intervalo de incertidumbre debe ocurrir sólo después de que los otros cálculos se hayan completado. Por ejemplo, en la combinación de varios valores próximos a cero, primero se realiza el cálculo y estimación de la

incertidumbre estándar en el valor a ser declarado y *luego* se calcula el intervalo de incertidumbre.

**F.6.6.** Si es necesario informar la incertidumbre estándar así como el intervalo de incertidumbre expandido (asimétrico), se recomienda que, según

el enfoque clásico anterior, la incertidumbre estándar utilizada en la construcción del intervalo de confianza deba ser informada sin cambio.



**Figura 2.** Intervalo Bayesiano de máxima densidad (líneas continuas) para 5 grados de libertad como una función de  $\bar{x}$ . La línea discontinua presenta el correspondiente intervalo clásico.

## Apéndice G. Fuentes comunes y valores de incertidumbre

Las siguientes tablas resumen algunos ejemplos típicos de componentes de la incertidumbre. Las tablas proporcionan:

- El mensurando o procedimiento experimental en particular (determinación de la masa, el volumen, etc.)
- Las principales componentes y fuentes de incertidumbre en cada caso
- Un método sugerido para determinar la incertidumbre que proviene de cada fuente
- Un ejemplo de un caso típico

Las tablas tienen por objeto únicamente indicar los métodos para calcular el valor de algunas componentes típicas de la incertidumbre de medición en la medición analítica. No pretenden ser exhaustivas ni los valores indicados deberían utilizarse directamente sin justificación independiente. Sin embargo, los valores podrían ayudar a decidir si una determinada componente es significativa.

Determinación	Componentes de incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Masa	Incertidumbre de calibración de la balanza	Exactitud limitada en la calibración	Indicada en el certificado de calibración, convertida a desviación estándar	Balanza de cuatro dígitos	0,5 mg
	Linealidad		i) Experimento, con un rango de pesas certificadas ii) Especificación del fabricante		aprox. 0,5x último dígito significativo
	Legibilidad	Resolución limitada en la pantalla o escala	A partir del último dígito significativo		0,5x último dígito significativo $\sqrt[3]$
	Deriva diaria	Diversas, incluyendo la temperatura	Desviación estándar de pesajes a largo plazo utilizando pesas de control. Calcular como DER si es necesario		aprox. 0,5x último dígito significativo
	Variación entre corridas	Diversas	Desviación estándar de pesajes sucesivos de una muestra o de pesas de control		aprox. 0,5x último dígito significativo
	Efectos de la densidad (base convencional) <sup>Nota 1</sup>	La diferencia entre las densidades de la pesa de calibración y de la muestra produce una diferencia en el efecto de empuje de aire atmosférico	Calculados a partir de densidades conocidas o supuestas y condiciones atmosféricas típicas	Acero, Níquel Aluminio Sólidos orgánicos Agua Hidrocarburos	1 ppm 20 ppm 50-100 ppm 65 ppm 90 ppm
	Efectos de la densidad (base <i>en vacío</i> ) <sup>Nota 1</sup>	Igual que arriba	Calcular el efecto del empuje de aire atmosférico y restar el efecto del empuje de aire en la pesa de calibración	100 g de agua 10 g de níquel	+0,1g (efecto) <1 mg (efecto)

Nota 1. Para constantes fundamentales o definiciones de unidades del SI, por lo general las determinaciones de masa por pesaje son corregidas al peso en vacío. En la mayoría de las otras situaciones prácticas, se indica el peso de manera *convencional* según lo definido por OIML [H.32]. La convención es indicar los pesos a una densidad del aire de 1,2 kg m<sup>-3</sup> y una densidad de la muestra de 8000 kg m<sup>-3</sup>, lo cual corresponde a pesaje de acero al nivel del mar en condiciones atmosféricas normales. La corrección por empuje de aire a la masa convencional es cero cuando la densidad de la muestra es 8000 kg m<sup>-3</sup> o la densidad del aire es 1,2 kg m<sup>-3</sup>. Puesto que usualmente la densidad del aire está muy próxima al segundo valor, normalmente se puede ignorar la corrección al peso convencional. Los valores de la incertidumbre estándar indicados para los efectos relacionados con la densidad en una base de peso convencional en la tabla de arriba son suficientes para estimados preliminares del pesaje en una base convencional sin corrección por empuje de aire al nivel del mar. Sin embargo, la masa determinada en la base convencional puede diferir de la ‘masa verdadera’ (*en vacío*) en 0,1 % o más (ver los efectos en la última línea de la tabla de arriba).



Determinación	Componentes de incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Volumen (líquido)	Incertidumbre de calibración	Exactitud limitada en la calibración	Indicado en la especificación del fabricante, convertido a desviación estándar. Para material de vidrio ASTM de clase A con un volumen V, el límite es aproximadamente $V^{0,6}/200$	10 mL (Clase A)	$0,02 / \sqrt{3} = 0,01$ mL*
	Temperatura	La variación de temperatura con respecto a la temperatura de calibración produce una diferencia en el volumen a la temperatura estándar	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ da la desviación estándar relativa, donde $\Delta T$ es el rango posible de temperatura y $\alpha$ el coeficiente de expansión volumétrica del líquido. $\alpha$ es aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para el agua y $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para líquidos orgánicos. En el caso de equipos volumétricos de plástico, es posible que también se tenga que considerar el coeficiente de expansión del recipiente	100 mL de agua	0,03 mL por operar con una diferencia máxima de 3°C con respecto de la temperatura de operación establecida.  $\alpha$ es típicamente $4 \times 10^{-4}$ para polipropileno
	Variación entre corridas	Diversas	Desviación estándar de dispensaciones sucesivas de control (determinadas por pesaje)	Pipeta de 25 mL	Réplica llenado / pesaje: $s = 0,0092$ mL

\* Asumiendo una distribución rectangular

Determinación	Componentes de incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Concentración del analito a partir de un certificado de material de referencia	Pureza	Las impurezas reducen la cantidad de material de referencia presente. Las impurezas reactivas pueden interferir con la medición	Indicado en el certificado del fabricante. Los certificados de material de referencia pueden dar límites no calificados; por consiguiente, éstos deberían ser tratados como distribuciones rectangulares y divididos entre $\sqrt{3}$ . Nota: cuando no se indica la naturaleza de las impurezas, es probable que se tenga que dar una tolerancia adicional o realizar verificaciones para establecer límites de interferencia, etc.	Ftalato ácido de potasio de referencia certificado como (99,9 ± 0,1) %	$0,1/\sqrt{3} = 0,06\%$
	Concentración (certificada)	Incertidumbre de la concentración certificada en el material de referencia	Indicado en el certificado del fabricante. Los certificados de material de referencia pueden dar límites no calificados; por consiguiente, éstos deberían ser tratados como distribuciones rectangulares y divididos entre $\sqrt{3}$	Acetato de cadmio en ácido acético al 4%. Certificado como (1000 ± 2) mg L <sup>-1</sup>	$2/\sqrt{3} = 1,2 \text{ mg L}^{-1} (0,0012 \text{ como DER})^*$
	Concentración (obtenida a partir de material puro certificado)	Combinación de incertidumbres de valores de referencia y pasos intermedios	Combinar completamente los valores de pasos anteriores como DER	Acetato de cadmio después de tres diluciones de 1000 mg L <sup>-1</sup> a 0,5 mg L <sup>-1</sup>	$\sqrt{0,0012^2 + 0,0017^2 + 0,0021^2 + 0,0017^2} = 0,0034$ como DER

\* Asumiendo una distribución rectangular

Determinación	Componentes de incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Absorbancia	Calibración del instrumento. Nota: este componente se relaciona con la lectura de absorbancia frente a la absorbancia de referencia, no con la calibración de concentración frente a la lectura de absorbancia	Exactitud limitada en la calibración	Indicada en el certificado de calibración como límites, convertida a desviación estándar		
	Variación entre corridas	Diversas	Desviación estándar de determinaciones replicadas, o desempeño de aseguramiento de la calidad	Media de 7 lecturas de absorbancia con $s=1,63$	$1,63/\sqrt{7} = 0,62$
Muestreo	Homogeneidad	Por lo general, el submuestreo a partir de material heterogéneo no representará exactamente el material de origen. Nota: el muestreo aleatorio generalmente tendrá como resultado un sesgo nulo. Puede ser necesario verificar que el muestreo sea realmente aleatorio	i) La desviación estándar de los resultados de submuestras separados (si la heterogeneidad es grande en relación con la exactitud analítica) ii) La desviación estándar calculada a partir de parámetros de población conocidos o supuestos	Muestreo de pan con una supuesta heterogeneidad bivalente (Ver el ejemplo A4)	Para 15 porciones de 72 porciones contaminadas del material de origen y 360 no contaminadas: DER = 0,58

Determinación	Componentes de incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Recuperación por extracción	Recuperación media	La extracción rara vez es completa y puede agregar o incluir interferentes	<p>Recuperación calculada como porcentaje de recuperación a partir de un material de referencia semejante o adiciones representativas.                      Incertidumbre obtenida de la desviación estándar de la media de experimentos de recuperación.                      Nota: la recuperación también puede calcularse directamente a partir de coeficientes de partición previamente medidos</p>	Recuperación de pesticida en el pan; 42 experimentos, media 90 %, s=28 % (Ver el ejemplo A4)	$28/\sqrt{42} = 4,3\%$ (0,048 como DER)
	Variación de recuperación entre corridas	Diversas	Desviación estándar de experimentos replicados	Recuperación de pesticidas en el pan en base a datos replicados emparejados. (Ver el ejemplo A4)	0,31 como DER

## Apéndice H. Bibliografía

- H.1. ISO/IEC 17025:2005. General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. ISO, Geneva (2005).
- H.2. Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008), also available from <http://www.bipm.org> as JCGM 100:2008)
- H.3. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995). ISBN 0-948926-08-2
- H.4. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition. Laboratory of the Government Chemist, London (2000). ISBN 0-948926-15-5. Also available from <http://www.eurachem.org>.
- H.5. EURACHEM Guide, Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3 (2011). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.6. EURACHEM/CITAC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. EURACHEM, (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.7. ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007). (Also available from <http://www.bipm.org> as JGCM 200:2008)
- H.8. ISO 3534-2:2006. Statistics - Vocabulary and Symbols - Part 2: Applied statistics. ISO, Geneva, Switzerland (2006).
- H.9. EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement (2003). Available from <http://www.eurachem.org> and <http://www.citac.cc>.
- H.10. Analytical Methods Committee, *Analyst* (London). **120** 29-34 (1995).
- H.11. B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from <http://www.eurachem.org>"
- H.12. ISO/IEC Guide 33:1989, Uses of Certified Reference Materials. ISO, Geneva (1989).
- H.13. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 331-343, (1995).
- H.14. ISO 5725:1994 (Parts 1-4 and 6). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Geneva (1994). See also ISO 5725-5:1998 for alternative methods of estimating precision.
- H.15. ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).
- H.16. M Thompson, S L R Ellison, R Wood; The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report); *Pure Appl. Chem.* **78**(1) 145-196 (2006).
- H.17. EUROLAB Technical Report 1/2002, Measurement uncertainty in testing, EUROLAB (2002). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.18. EUROLAB Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, EuroLab (2006). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.19. EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007). Available from <http://www.eurolab.org>.

- H.20. NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NORDTEST 2003 ([www.nordtest.org](http://www.nordtest.org))
- H.21. I. J. Good, Degree of Belief, in *Encyclopaedia of Statistical Sciences*, Vol. 2, Wiley, New York (1982).
- H.22. J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *Analyst*, **119**, 2161-2166 (1994).
- H.23. Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, JCGM 101:2008, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>
- H.24. EURACHEM/CITAC Guide: The use of uncertainty information in compliance assessment (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.25. British Standard BS 6748:1986, Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
- H.26. S. L. R. Ellison, V. J. Barwick. *Accred. Qual. Assur.* **3** 101-105 (1998).
- H.27. ISO 9004-4:1993, Total Quality Management. Part 2. Guidelines for quality improvement. ISO, Geneva (1993).
- H.28. ISO/TS 28037:2010, Determination and use of straight-line calibration functions. ISO, Geneva (2010).
- H.29. H. Kaiser, *Anal. Chem.* **42** 24A (1970).
- H.30. L.A. Currie, *Anal. Chem.* **40** 583 (1968).
- H.31. L. A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 10, pp. 1699-1723, (1995).
- H.32. Analytical Methods Committee. Measurement uncertainty evaluation for a non-negative measurand: an alternative to limit of detection. *Accred. Qual. Assur.* Vol 13, pp 29-32 (2008)
- H.33. OIML D 28:2004 Conventional value of the result of weighing in air.



