



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 1 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

TABLA DE CONTENIDO

1. OBJETIVO	1
2. ALCANCE	1
3. INTRODUCCIÓN	1
4. DOCUMENTOS DE REFERENCIA	2
5. DEFINICIONES.....	2
6. CRITERIOS PARA LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN	4
7. CRITERIOS PARA LABORATORIOS DE ENSAYO.	8
8. TRANSITORIO.....	9
9. BIBLIOGRAFÍA	10
10. ANEXOS: EJEMPLOS DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE:	10
11. CONTROL DE CAMBIOS	22

1. OBJETIVO

Establecer los lineamientos que deben cumplir los laboratorios de ensayo, laboratorios clínicos y laboratorios de calibración, con respecto a la expresión de la incertidumbre de las mediciones.

2. ALCANCE

Esta política de expresión de la incertidumbre de las mediciones, aplica a todos los laboratorios de calibración acreditados o en proceso de evaluación y acreditación y a los laboratorios de ensayo y clínicos, acreditados y en proceso de acreditación, en los casos que sea posible realizar una estimación de incertidumbre.

3. INTRODUCCIÓN

El conocimiento y la expresión de la incertidumbre de mediciones constituyen una parte indisoluble de los resultados de las mediciones.

Es un elemento indispensable de la trazabilidad de las mediciones. Es requerida también en la verificación de conformidad con especificaciones demostrables mediante resultados de mediciones.

Elaborado por:	Revisado por:	Aprobado por:	Fecha de entrada en vigencia:
Profesional de la Acreditación de Laboratorios	Directora Técnica	Junta Directiva Acuerdo N° JD-001-2014-05, sesión extraordinaria JD-001-2014, 18 de Febrero del 2014.	A partir del 22 de Abril del 2014, publicado en el diario oficial la Gaceta #76 del 22.04.2014.

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 2 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

La evaluación de incertidumbres no es una tarea de rutina ni puramente matemática; depende del conocimiento detallado de la naturaleza de los mensurandos y de las mediciones.

En el presente documento, se utilizará el término abreviado incertidumbre en lugar de incertidumbre de medición.

La expresión del resultado de una medición está completa sólo cuando contiene tanto el valor atribuido al mensurando como la incertidumbre de medición asociada a dicho valor.

Como parte de los requisitos que debe cumplir el ECA como miembro firmante del reconocimiento Multilateral con ILAC e IAAC, se describe a continuación la política de incertidumbre que deben cumplir los laboratorios de ensayo, clínicos y calibración indicados en el alcance del presente documento, en cumplimiento de lo establecido en el procedimiento ILAC-P14:01/2013.

4. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

ILAC-P14:01/2013 Política ILAC para la incertidumbre en calibración.

5. DEFINICIONES

5.1 Concepto de incertidumbre de las mediciones

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 típica, en cuyo caso se denomina incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella), o una semi-amplitud con una probabilidad de cobertura determinada.

La Guía GUM para la expresión de la incertidumbre en mediciones, indica que:

“3.3.1 La incertidumbre del resultado de una medición refleja la falta de conocimiento exacto del valor del mensurando. El resultado de una medición después de la corrección por efectos sistemáticos reconocidos es aún sólo una estimación del valor del mensurando debido a la presencia de incertidumbre por efectos aleatorios y de correcciones imperfectas de los resultados por efectos sistemáticos.

3.3.2 En la práctica, existen muchas fuentes posibles de incertidumbre en una medición, incluyendo:

- a. Definición incompleta del mensurando;
- b. Realización imperfecta de la definición del mensurando.
- c. Muestreos no representativos –la muestra medida puede no representar el mensurando definido;
- d. Conocimientos inadecuados de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones, o mediciones imperfectas de dichas condiciones ambientales;
- e. Errores de apreciación del operador en la lectura de instrumentos analógicos;
- f. Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito;
- g. Valores inexactos de patrones de medición y materiales de referencia;
- h. Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usados en los algoritmos de reducción de datos;
- i. Aproximaciones y suposiciones incorporadas en los métodos y procedimientos de medición;
- j. Variaciones en observaciones repetidas del mensurando bajo condiciones aparentemente iguales.

Estas fuentes no son necesariamente independientes, y algunas de las fuentes desde (a) hasta (i) pueden contribuir a la fuente (j). Por supuesto, un efecto sistemático no reconocido no puede ser tomado en cuenta en la evaluación de la incertidumbre del resultado de una medición pero contribuye a su error.”

5.2 Laboratorio de Calibración: Laboratorio que provee servicios de calibración y medición.

5.3 CIPM MRA: Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM).

5.4 ILAC: Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios.

5.5 Capacidad de Medición y Calibración (CMC): Es una capacidad de medición y/o calibración disponible a los clientes bajo condiciones normales:

- a. Como se describe en el alcance de acreditación concedido al laboratorio por un signatario del acuerdo de ILAC, o
- b. Como se publica en la base de datos de intercomparaciones clave (KCDB) del BIPM del CIPM MRA (consultar en la dirección <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>) (esto corresponde para laboratorios nacionales o designados)

Las CMC deben declararse con la mejor incertidumbre de medición, que puede lograr el laboratorio para el método de calibración acreditado o en proceso de acreditación.

5.6 Mejor incertidumbre de medición: Es la incertidumbre más pequeña que puede obtener el laboratorio de calibración, para el método de calibración acreditado o en proceso de acreditación, tomando en cuenta las siguientes fuentes, cuando correspondan:

- a. Sus equipos de medición y auxiliares
- b. Sus patrones, que relacionan el servicio con la cadena de trazabilidad

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

- c. Su personal calificado y competente
- d. Sus condiciones ambientales
- e. Sus Instalaciones apropiadas
- f. Su procedimiento de calibración
- g. Otras magnitudes de influencia
- h. Desempeño del mejor equipo a calibrar.

5.7 Mejor equipo a calibrar: Patrón o instrumento de mejores condiciones y desempeño metrológicos (ejemplo: el equipo que tenga la mejor resolución, mejor estabilidad, menor deriva entre otros) disponible comercialmente o para los clientes del laboratorio, y que calibra el laboratorio rutinariamente en condiciones normales de operación dentro de su alcance acreditado.

5.8 Para cualquier otra definición requerida consultar el Vocabulario Internacional de Metrología _ Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM), en su versión vigente que puede ser consultada en la página de la OIML (www.oiml.org)

5.9 Laboratorio clínico: Laboratorio de ensayo dedicado al análisis biológico, microbiológico, inmunológico, químico, inmunohematológico, hematológico, biofísico, citológico, patológico, o de otro tipo, de materiales derivados del cuerpo humano, con el objeto de proveer información para el diagnóstico, prevención y tratamiento de enfermedades, o la evaluación del estado de salud de seres humanos, que puede proveer un servicio de asesoramiento que abarque todos los aspectos de la investigación de laboratorio, incluyendo la interpretación de resultados y consejo sobre una apropiada investigación ulterior.

5.10 Error de medida máximo permitido (EMP): (conocido también como Error Total, error máximo tolerable) valor extremo del error de medida, con respecto al valor de referencia de una magnitud conocida, permitido por especificaciones o regulaciones para una medida, un instrumento de medida o un sistema de medida determinados.

6. CRITERIOS PARA LABORATORIOS DE CALIBRACIÓN

6.1 Todos los laboratorios de calibración deben estimar la incertidumbre para todas las calibraciones y mediciones incorporadas en el alcance acreditado o por acreditar.

6.2 Los laboratorios de calibración acreditados o en proceso de acreditación, deben estimar las incertidumbres de medición y calibración, acorde con la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en Mediciones (GUM) en su versión vigente, incluyendo los suplementos de dicho documento o cuando aplique la Guía ISO 35.

6.3 Los laboratorios de calibración deben:

6.3.1 Determinar su Capacidad de Medición y Calibración (CMC).

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 5 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

6.3.2 Declarar en los certificados de calibración, cuando aplique, las magnitudes de influencia con su correspondiente incertidumbre.

6.3.3 Mantener evidencia documentada que respalde sus declaraciones de incertidumbre, que incluya:

- a. Memoria de cálculo.
- b. Datos.
- c. Procedimiento de estimación de la incertidumbre.
- d. Demostración de la validez de los resultados de la estimación de la incertidumbre.

6.4 No debe haber ambigüedad en la expresión de la CMC en los alcances de acreditación y consecuentemente en la incertidumbre de la medición más pequeña que se espera pueda alcanzarse por el laboratorio durante una calibración o una medición.

6.5 Se aceptan como válidos los siguientes métodos para la expresión de la incertidumbre en los alcances de acreditación:

- a. Un único valor, que sea válido en todo el intervalo de medición.
- b. Un intervalo. En este caso el laboratorio de calibración debe demostrar que mediante una interpolación adecuada se puede encontrar la incertidumbre de valores intermedios.
- c. Una función explícita del mensurando o parámetro
- d. Una matriz donde los valores de la incertidumbre dependen de los valores de los mensurandos y parámetros adicionales.
- e. Una forma gráfica, que provea suficiente resolución en cada eje para obtener al menos dos cifras significativas para la incertidumbre.

6.6. Un intervalo abierto, por ejemplo " $U < x$ " NO SON PERMITIDOS en la especificación de incertidumbres.

6.7 La incertidumbre cubierta por la CMC en los alcances de acreditación debe expresarse como la incertidumbre expandida con su respectiva probabilidad de confianza, de aproximadamente 95 %. Las unidades de la incertidumbre deben ser las mismas que las unidades del mensurando o puede utilizarse un término relativo al mensurando, como por ejemplo porcentaje.

6.8 Los laboratorios de calibración deben evidenciar que pueden brindar calibraciones a sus clientes en cumplimiento de lo declarado en el alcance de acreditación, por lo que las incertidumbres de las mediciones deben ser iguales o mayores a las incorporadas en las CMC del alcance de acreditación.

6.9 Los laboratorios de calibración deben evidenciar que las incertidumbres de sus CMC, son consistentes con las incertidumbres declaradas por sus proveedores de trazabilidad.

6.10 Dentro de la estimación de la incertidumbre de la CMC el laboratorio debe considerar los siguientes factores o contribuciones:

- Repetibilidad
- Cuando sea posible, contribuciones por reproducibilidad.

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 6 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

Lo anterior se debe estimar tanto para el método como para el mejor equipo a calibrar, según corresponda.

6.11 Cuando los laboratorios proveen servicios como proveedor de valores de referencia, la incertidumbre cubierta por la CMC debería generalmente incluir factores relacionados al procedimiento de medición que se aplicará a la muestra. Por ejemplo, se deberían considerar efectos matriz típicos, interferencias, entre otros. La incertidumbre cubierta por la CMC generalmente puede no incluir contribuciones asignadas a la inestabilidad y no homogeneidad del material. La CMC debería estar basada en un análisis del desempeño del método para muestras típicas estables y homogéneas.

Nota: La incertidumbre cubierta por la CMC para un proveedor de un valor de referencia no es idéntica a la incertidumbre asociada a un material de referencia provisto por un proveedor de materiales de referencia. La incertidumbre expandida de una material de referencia es generalmente más grande que la incertidumbre cubierta por la CMC para un valor de referencia.

6.12 Los laboratorios de calibración deben reportar en los certificados de calibración, el valor de medición de la cantidad y su incertidumbre de medición en cumplimiento de los requisitos descritos en los puntos 6.12.2 a 6.12.6:

6.12.1 Como excepción, y cuando se establezca por contrato con el cliente, previa aprobación del mismo, que solamente se requiere una declaración de cumplimiento con una especificación determinada, entonces el valor de medición de la cantidad y su incertidumbre expandida pueden ser omitidos del certificado de calibración. En estos casos se aplica lo siguiente:

- a. El certificado de calibración no puede ser utilizado con la finalidad de soportar la diseminación metrológica de la trazabilidad.
- b. Como se especifica en la cláusula 5.10.4.2 de la norma INTE-ISO/IEC 17025:2005, el laboratorio debe calcular la incertidumbre de medición y considerar la misma a la hora de realizar la declaración de cumplimiento.
- c. El laboratorio debe mantener evidencia documentada del cálculo del valor de la cantidad de medición y de la estimación de su incertidumbre expandida, tal y como se especifica en las cláusulas 5.10.4.2 y 4.13 de la norma INTE-ISO/IEC 17025:2005.

6.12.2 Los resultados de las calibraciones deben normalmente incluir el valor de la cantidad medida “y” y la incertidumbre expandida asociada “U”. En los certificados de calibración el resultado de la calibración debería ser reportado como “ $y \pm U$ ” con sus respectivas unidades. Una presentación tabular de los resultados de calibración puede utilizarse y la incertidumbre relativa expandida $U / |y|$ puede también ser reportada, si se considera apropiado.

6.12.3 El factor de cobertura y la probabilidad de cobertura deben ser declarados en el certificado de calibración, junto con una nota aclaratoria con contenido similar al siguiente:

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 7 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

“La incertidumbre expandida reportada en el certificado de calibración, se declara como la incertidumbre estándar de la medición multiplicada por un factor de cobertura k que corresponde a una probabilidad de cobertura aproximadamente del 95%.”

Nota. Para incertidumbres asimétricas otra representación de la incertidumbre “ $y \pm U$ ” puede ser necesaria. Esto también es concerniente a casos cuando la incertidumbre es determinada por simulación Monte Carlo o por el método de propagación de distribución con unidades logarítmicas.

6.12.4 El valor numérico de la incertidumbre expandida debe expresarse, a lo sumo, con dos cifras significativas, correspondiendo los siguientes requisitos:

- a. El valor numérico del resultado final, debe redondearse de forma tal que sea concordante con el número de cifras significativas con que se expresa la incertidumbre expandida de la calibración
- b. Para el proceso de redondeo, las reglas usuales de redondeo de números deben ser utilizadas, por ejemplo las descritas en la sección 7 de la GUM.

Nota: Para mayores detalles sobre redondeo, ver ISO 80000-1:2009.

6.12.5 La incertidumbre declarada en el certificado de calibración debe incluir las componentes de incertidumbre aportadas por el equipo del cliente, las cuales sustituyen las componentes consideradas para el mejor equipo a calibrar, por lo tanto las incertidumbres reportadas en los certificados de calibración deben ser mayores o iguales a las declaradas en las CMC de los alcances de acreditación vigentes y publicados en la página web del ECA.

Nota. Contribuciones aleatorias que no puedan ser conocidas por el laboratorio, como por ejemplo la incertidumbre de transporte del equipo del cliente, deberían normalmente estar excluidas de la declaración de incertidumbre. Sin embargo, si un laboratorio anticipa que dichas contribuciones tendrán un impacto significativo sobre la incertidumbre estimada por el laboratorio, el cliente debería ser notificado de acuerdo con los requisitos de revisión de los pedidos, ofertas y contratos de la norma de ISO/IEC 17025.

6.12.6 La definición de CMC implica que los laboratorios de calibración NO DEBEN reportar incertidumbres más pequeñas que las incertidumbres declaradas en las CMC del alcance de acreditación. **En caso que el laboratorio reporte incertidumbres menores a las declaradas en el alcance de acreditación, las mismas deben reportarse como servicios de calibración no acreditados y sin el uso del respectivo símbolo de acreditación.**

6.13 La incertidumbre de medición para cada paso en la cadena de trazabilidad debe ser estimada (a través de cálculos adecuados). Cuando un sistema particular de medición quede fuera del alcance de esta Política, el laboratorio debe presentar un procedimiento de estimación detallado generalmente aceptado. En ambos casos deben ser declaradas las fuentes de incertidumbre y su tratamiento, a cada paso de la cadena de trazabilidad, de tal manera que la incertidumbre estándar

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.



POLÍTICA DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES	Código N° : ECA-MC-PO02	Páginas: 8 de 22
	Fecha emisión: 18.02.2014	Versión: 03

combinada pueda ser calculada para la cadena completa. Estas incertidumbres deben estar respaldadas matemáticamente y estarán representadas como incertidumbres expandidas usando una probabilidad de cobertura adecuada y su factor de cobertura correspondiente.

6.14 Cuando el laboratorio requiera actualizar la incertidumbre de sus CMC debe presentar al ECA con la solicitud de cambio la siguiente información:

- a. Procedimiento, instructivo o documento para la estimación de la incertidumbre
- b. Hoja de cálculo, con los datos que respaldan las CMC del alcance
- c. Certificado de calibración que respalde el mejor equipo a calibrar
- d. Informe de validación del método actualizado, con respecto a la incertidumbre de la CMC, en cumplimiento de la Política ECA-MC-PO01: Política de Validación de Métodos

6.15 Cuando el cambio en la incertidumbre de la CMC, implique un aumento en la misma, el ECA revisará toda la documentación presentada y actualizará la incertidumbre correspondiente en el alcance de acreditación del laboratorio. La información y la respectiva actualización de incertidumbre realizada en el alcance, será confirmada en las respectivas evaluaciones de seguimiento y revaluaciones.

6.16 Cuando el cambio en la incertidumbre de la CMC, implique una disminución en la misma, el cambio en el alcance se puede realizar hasta que haya sido verificado y avalado por parte del experto técnico asignado. El laboratorio debe cubrir los honorarios respectivos, que implique el estudio del experto técnico.

7. CRITERIOS PARA LABORATORIOS DE ENSAYO.

7.1 Los laboratorios de ensayo deben poseer y aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de medición asociada con los resultados de los ensayos o mediciones que realicen. Así mismo, esta información debe estar disponible y ser lo suficientemente clara para los usuarios.

7.2 Las fuentes que contribuyen a la incertidumbre incluyen, pero no se limitan necesariamente, a los patrones de referencia y los materiales de referencia utilizados, los métodos y equipos utilizados, las condiciones ambientales, las propiedades y la condición del ítem sometido al ensayo y el operador.

7.3 Para mayor información consúltese la Norma ISO 5725 y la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición (GUM), en sus versiones vigentes.

7.4 El grado de rigor requerido en una estimación de la incertidumbre de la medición depende de factores tales como:

- a. los requisitos del método de ensayo;
- b. los requisitos del cliente;
- c. la existencia de límites estrechos en los que se basan las decisiones sobre la conformidad con una especificación.

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

7.5 En aquellos casos en los que un método de ensayo reconocido especifique límites para los valores de las principales fuentes de incertidumbre de la medición y establezca la forma de presentación de los resultados calculados, se considera que el laboratorio ha satisfecho esta política si sigue el método de ensayo sin modificaciones, las instrucciones para informar de los resultados y evidencie que con sus condiciones, (equipos, patrones o materiales de referencia, condiciones ambientales y su personal), puede obtener incertidumbres menores o iguales a los límites de incertidumbre declarados en el método normalizado o reconocido.

7.6 Para los ensayos que por sus características no se pueda estimar la incertidumbre, el Laboratorio debe contar con procedimientos implementados para mantener bajo control todas las variables de influencia.

7.7 Los laboratorios de ensayo deben mantener evidencia documentada que soporte sus declaraciones de incertidumbre, que incluya:

- a. Memoria de cálculo.
- b. Datos.
- c. Procedimiento de estimación de la incertidumbre.
- d. Demostración de la validez de los resultados de estimación de la incertidumbre.

8. CRITERIOS PARA LABORATORIOS CLÍNICOS

8.1 Los Laboratorios Clínicos deben determinar la incertidumbre de los resultados. Cuando lo anterior no sea pertinente ni posible, debe aportar evidencia objetiva que lo justifique. Se deben tener en cuenta los componentes de incertidumbre que sean de importancia.

NOTA: Las posibles fuentes que pueden contribuir a la incertidumbre, son la toma y preparación de muestra, selección de la alícuota de muestra, calibradores, materiales de referencia, equipo usado, reactivos, magnitudes de entrada por ejemplo absorbancia, condiciones ambientales, condición de la muestra y cambios de operador, entre otras.

8.2 Para mayor información consúltese la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición (GUM).

8.3 Para los análisis clínicos, que por sus características no se pueda estimar la incertidumbre, el Laboratorio debe identificar y mantener bajo control todas las variables de influencia.

8.4 Los laboratorios clínicos deben mantener evidencia documentada que soporte sus declaraciones de incertidumbre, que incluya:

- a. Memoria de cálculo.
- b. Datos primarios
- c. Procedimiento de estimación de la incertidumbre.
- d. Demostración de la validez de los resultados de estimación de la incertidumbre por la comparación con el error de medida máximo permitido (EMP)

9. TRANSITORIO

Esta política es de cumplimiento obligatorio para los laboratorios acreditados y en proceso de acreditación, a partir de su publicación en el Diario Oficial La Gaceta # 76 del 22 de Abril del 2014.

10. BIBLIOGRAFÍA

- ILAC-P14:01/2013 ILAC Policy for Uncertainty in Calibration
- OIML/V2 Vocabulario Internacional de Términos Básicos de Metrología, Segunda edición 2009.
- Guía BIPM/ISO para la expresión de la incertidumbre en mediciones (GUM).
- Norma INTE-ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración.

10. ANEXOS: EJEMPLOS DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE:

Se les recuerda que las estimaciones de incertidumbre deben realizarse conforme a la Guía GUM, se adjuntan ejemplos de estimación de incertidumbre.

Ejemplo 1: Determinación del valor de la actividad del ión hidronio en una muestra incógnita:

Se desea determinar el valor de la actividad del ion hidronio, en una muestra incógnita, realizando la curva de pH con dos disoluciones amortiguadoras de $4,00 \pm 0,02$ y $7,00 \pm 0,02$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, considerando solamente los aportes a la incertidumbre, producto del modelo matemático.

Modelo matemático

$$pH(x) = pH(s_1) + (pH(s_2) - pH(s_1)) \cdot \left(\frac{\Delta E(X, s_1)}{\Delta E(s_2, s_1)} \right) \quad (1)$$

$$\text{donde: } \Delta E(X, s_1) = E(X) - E(s_1)$$

$$\Delta E(s_2, s_1) = E(s_2) - E(s_1)$$

Donde:

pH(s1) = valor de pH de la disolución amortiguadora 1

pH(s2) = valor de pH de la disolución amortiguadora 2

E(X) = potencial en mV, de la muestra

E(s1) = potencial en mV, de la disolución amortiguadora 1

E(s2) = potencial en mV, de la disolución amortiguadora 2

Resultados experimentales

pH(s1)= 4,00 E(s1)=167,9 mV

pH(s2)= 7,00 E(s2)=- 4,0 mV

$$E(X) = 158,2 \text{ mV}$$

A partir de los datos anteriores determinó que el valor de la actividad de ion hidronio en la muestra es de: $pH(X) = 4,169$

Las variables de entrada pueden ser observadas en la figura 1.

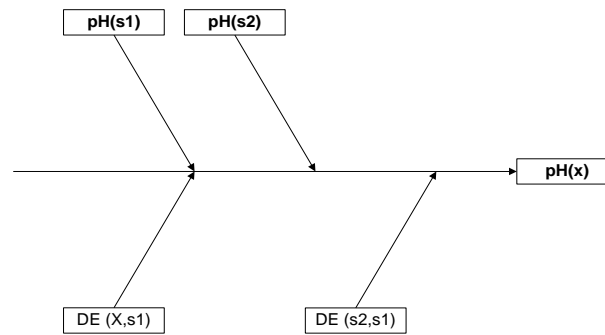


Figura 1. Gr:

Para determinar la incertidumbre estándar de la determinación, utilizamos la siguiente fórmula:

$$u^2(pH(x)) = \left[\frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_1)} \cdot u(pH(s_1)) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_2)} \cdot u(pH(s_2)) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(x)}{\partial \Delta E(X, s_1)} \cdot u(\Delta E(X, s_1)) \right]^2 + \left[\frac{\partial pH(x)}{\partial \Delta E(s_2, s_1)} \cdot u(\Delta E(s_2, s_1)) \right]^2 \quad (2)$$

Donde son los coeficientes de sensibilidad

$$\begin{aligned} \frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_1)} &= 1 - \frac{\Delta E(X, s_1)}{\Delta E(s_2, s_1)} \\ \frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_2)} &= \frac{\Delta E(X, s_1)}{\Delta E(s_2, s_1)} \\ \frac{\partial pH(x)}{\partial \Delta E(X, s_1)} &= \frac{(pH(s_2) - pH(s_1))}{\Delta E(s_2, s_1)} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_2, s_1)} = (pH(s_2) - pH(s_1)) \cdot \frac{\Delta E(X, s_1)}{\Delta E(s_2, s_1)^2}$$

Por lo tanto, al sustituir los resultados experimentales en las ecuaciones de coeficientes de sensibilidad, tenemos:

$$\frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_1)} = 0,943571844$$

$$\frac{\partial pH(x)}{\partial pH(s_2)} = 0,056428156$$

$$\frac{\partial pH(x)}{\partial \Delta E(X, s_1)} = -0,017452007$$

$$\frac{\partial pH(x)}{\partial \Delta E(s_2, s_1)} = 0,000984785$$

Para determinar la incertidumbre estándar de cada variable, debo considerar la información suministrada por el fabricante o determinada experimentalmente, en nuestro caso específico solamente consideramos al fabricante. No existe información suficiente, que me indique que la tolerancia indicada por el fabricante de las soluciones amortiguadoras y la tolerancia del potenciómetro, tienen alguna distribución específica, por lo tanto considero que las mismas tienen distribución rectangular.

$$u(pHs_1) = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,011547005$$

$$u(pHs_2) = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,011547005$$

$$u(\Delta E(s_2, s_1)) = \sqrt{\frac{0,1}{\sqrt{3}} + \frac{0,1}{\sqrt{3}}} = 0,339808849$$

$$u(\Delta E(X, s_1)) = \sqrt{\frac{0,1}{\sqrt{3}} + \frac{0,1}{\sqrt{3}}} = 0,339808849$$

Finalmente, sustituyo y obtengo la incertidumbre estándar

$$u(pH(x))^2 = (0,943571844 \cdot 0,011547005)^2 + (0,056428156 \cdot 0,011547005)^2 + (0,017452007 \cdot 0,339808849)^2 + (0,000984785 \cdot 0,339808849)^2$$

$$u(pH(x)) = 0,012$$

Resultado

$$pH = 4,169 \quad u(pH(x)) = 0,012$$

Ejemplo 2. Cálculo de incertidumbre asociado a las contribuciones sobre una magnitud obtenida por medición directa.

Determinación de la incertidumbre combinada asociada a una determinación de masa en una balanza analítica digital con resolución de 0,5 mg.

Indicación del instrumento

$$m = 2,3050 \text{ g}$$

Contribuciones a la incertidumbre:

a. incertidumbre estándar por calibración:

Tolerancia por calibración (linealidad) = 0,00015 g

Distribución = rectangular

$$u_{cal} = \frac{0,00015}{\sqrt{3}} = 0,000087 \approx 0,0001 \text{ g}$$

b. incertidumbre estándar por lectura en escala digital:

Tolerancia por lectura (resolución digital) = 0,0005 g

Distribución = rectangular

$$u_{lec} = \frac{0,0005}{\sqrt{12}} = 0,000144 \approx 0,00014 \text{ g}$$

Cálculo de incertidumbre:

$$u_c(m) = \sqrt{\sum c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \quad c_i = 1$$

$$u_c(m) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{lec}^2}$$

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en

www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

$$u_c(m) = \sqrt{0,0001^2 + 0,00014^2} = 0,00017 \text{ g}$$



Reporte de resultado:

$m = 2,3050 \text{ g}$, $u_c = 0,00017 \text{ g}$

Ejemplo 3: Cálculo de incertidumbre asociado a las contribuciones sobre una magnitud obtenida por medición directa.

Ejemplo:

Determinación de la incertidumbre combinada asociada a la operación de medición y vertido de un volumen de 10,0 mL utilizando una pipeta graduada con capacidad máxima de 20,0 mL.

$V_{\text{pipeta}} = 10,0 \text{ mL}$

Contribuciones a la incertidumbre:

a. Incertidumbre estándar por tolerancia del fabricante a 20 °C:

Tolerancia por calibración = $\pm 0,03 \text{ mL}$

Distribución = triangular

$$u_{cal} = \frac{0,03}{\sqrt{6}} = 0,012 \text{ mL}$$

b. incertidumbre estándar por lectura de la escala graduada:

La incertidumbre asociada al proceso de lectura de la escala de una pipeta graduada se determina a partir de la resolución de la escala graduada.

Resolución de la escala:

Mínima división de escala = 0,02 mL

Factor de ojo = 2

Distribución = rectangular

$$u_{lec} = \frac{0,02}{2 \cdot \sqrt{3}} = 0,0058 \text{ mL}$$

c. Incertidumbre estándar por diferencia entre la temperatura de calibración (20 °C) y la temperatura de trabajo:

Variación máxima de temperatura alrededor de 20 °C = ±3 °C

Coefficiente de expansión térmica del agua = 2,1·10⁻⁴ °C⁻¹

Distribución = rectangular

$$u_{temp} = \frac{10,0 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{\sqrt{3}} = 0,0036 \text{ mL}$$

d. Repetibilidad:

s=0,025 (desviación estándar a partir de 7 réplicas)

$$u_{rep} = \frac{0,025}{\sqrt{7}} = 0,009449 \text{ mL}$$

Cálculo de incertidumbre combinada:

$$u_c(V_{pipeta}) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{rep}^2 + u_{res}^2 + u_{temp}^2} = \sqrt{0,012^2 + 0,009449^2 + 0,0036^2 + 0,0058^2} = 0,0167 \approx 0,017 \text{ mL}$$

Reporte de resultado:

Vpipeta = 10,00 mL, uc = 0,017 mL

Ejemplo 4: Cálculo de la incertidumbre asociada a una cantidad obtenida mediante una operación fundamental tipo multiplicación y/o división.

$$P(x_1, x_2, \dots, x_i) = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3}$$

$$\frac{u_c(P(x_1, x_2, \dots, x_i))}{P(x_1, x_2, \dots, x_i)} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$$

$$u_c(P(x_1, x_2, \dots, x_i)) = P(x_1, x_2, \dots, x_i) \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$$

Ejemplo:

Determinación de la incertidumbre asociada a la concentración de una disolución de KCl obtenida al disolver 0,2350 g de KCl en balón aforado de 100,0 mL.

$$m_{KCl} = 0,2350 \text{ g}$$

$$PM_{KCl} = 74,5983 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Pureza} = 98,0 \%$$

$$V_{\text{balón}} = 100,0 \text{ mL}$$

$$C_n = \frac{m_{KCl} \cdot \text{pureza}}{PM_{KCl} \cdot V_{\text{balón}}} = \frac{0,2350 \cdot 0,980}{74,5983 \cdot 100,0} = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

Contribuciones a la incertidumbre:

a. Incertidumbre estándar asociada a la balanza analítica.

incertidumbre estándar por calibración:

Tolerancia por calibración (linealidad) = 0,00015 g

Distribución = rectangular

$$u_{cal} = \frac{0,00015}{\sqrt{3}} = 0,000087 \text{ g}$$

Incertidumbre estándar por lectura en escala digital:

Incertidumbre por lectura (resolución digital)

Distribución = rectangular

$$u_{cal} = \frac{0,0001}{\sqrt{12}} = 0,000029 \text{ g}$$

$$u_c(m_{KCl}) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{lec}^2} = \sqrt{0,000087^2 + 0,000029^2} = 0,000092 \approx 0,0001 \text{ g}$$

b. Incertidumbre estándar asociada al peso molecular.

$PM_K = 39,0983 \text{ g mol}^{-1}$, tolerancia (IUPAC) = 0,0001 g

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

$$u_{PM_K} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058g$$

$PM_{Cl} = 35,5000 \text{ g mol}^{-1}$, tolerancia (IUPAC) = 0,0003 g

$$u_{PM_{Cl}} = \frac{0,0003}{\sqrt{3}} = 0,00017g$$

$$u_c(PM_{KCl}) = \sqrt{u_{PM_K}^2 + u_{PM_{Cl}}^2} = \sqrt{0,000058^2 + 0,00017^2} = 0,00018 \approx 0,0002g$$

c. Incertidumbre estándar asociada a la pureza.

Tolerancia del fabricante = 0,005 (98,0 ± 0,5 %)

Distribución = rectangular

$$u_{pureza} = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,0029 \approx 0,003$$

d. Incertidumbre estándar asociada al balón aforado.

Incertidumbre estándar por calibración del fabricante a 20 °C:

Tolerancia por calibración = ±0,1 mL

Distribución = triangular

$$u_{cal} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,041mL$$

incertidumbre estándar por lectura de la marca de aforo:

Reproducibilidad = 0,035 (desviación estándar a partir de 5 réplicas)

$$u_{lec} = \frac{0,035 \cdot 1,14^1}{\sqrt{5}} = 0,017mL$$

¹ estadístico t para 4 grados de libertad y 68% de confianza.

Incertidumbre estándar por diferencia entre la temperatura de calibración (20 °C) y la temperatura de trabajo:

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

Variación máxima de temperatura alrededor de 20 °C = ±3 °C

Coefficiente de expansión térmica del agua = $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$

Distribución = rectangular

$$u_{temp} = \frac{100,0 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{\sqrt{3}} = 0,036 \text{ mL}$$

$$u_c(V_{balón}) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{lec}^2 + u_{temp}^2} = \sqrt{0,041^2 + 0,017^2 + 0,036^2} = 0,057 \approx 0,06 \text{ mL}$$

Cálculo de incertidumbre:

$$u_c(Cn) = Cn \cdot \sqrt{\left(\frac{u_c(m_{KCl})}{m_{KCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(pureza)}{pureza}\right)^2 + \left(\frac{u_c(PM_{KCl})}{PM_{KCl}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V_{balón})}{V_{balón}}\right)^2}$$

$$u_c(Cn) = 3,09 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,2350}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,980}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{74,5983}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{100,00}\right)^2} = 9,7 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1} \approx 0,01 \cdot 10^{-5}$$

Reporte del resultado:

$$Cn = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, \quad u_c = 0,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Ejemplo 6: Determinación de la concentración promedio de cierto componente x en un alimento mediante la técnica de espectrofotometría ultravioleta. Luego de seguir el procedimiento indicado, el cálculo de la concentración del componente x se obtiene según la fórmula:

$$C_x = \frac{A_m \cdot V_f \cdot C_{std}}{A_{std} \cdot m_m} \cdot 100 \cdot \left(\frac{mg}{100g}\right)$$

En términos de la absorbancia, masa y volumen final de la muestra.

Los resultados obtenidos para tres muestras del alimento se indican en la siguiente tabla:

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

# muestra	m_m/g	A_m
1	25,2356	0,385
2	27,4578	0,421
3	26,1167	0,393

1. Cálculo de concentración y análisis de incertidumbre para la muestra #1:

$$C_x = \frac{0,385 \cdot 50,0 \cdot 1,25}{0,456 \cdot 25,2356} \cdot 100 = 209,10 \frac{mg}{100g}$$

A_m = absorbancia de la muestra.

$$A_m = 0,385.$$

Contribuciones a la incertidumbre calculadas como de costumbre:

$$u_{cal} = 0,001 \text{ (calibración)}$$

$$u_{lec} = 0,0005 \text{ (lectura en escala digital)}$$

$$u_c(A_m) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{lec}^2} = \sqrt{0,001^2 + 0,0005^2} = 0,0011 \approx 0,001$$

A_{std} = absorbancia del estándar.

$$A_{std} = 0,456.$$

$$u_c(A_{std}) = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{lec}^2} = \sqrt{0,001^2 + 0,0005^2} = 0,0011 \approx 0,001$$

C_{std} = concentración del estándar del componente x, preparado a partir de un estándar sólido certificado según se indica:

$$C_{std} = \frac{m_{std} \cdot pureza}{V_{std}}$$

donde m_{std} es la masa del estándar sólido de cierta *pureza* reportada, la cual ha sido disuelta hasta un volumen final V_{std} :

$$C_{std} = \frac{634,0mg \cdot 0,985}{100,0mL} = 1,25mg / mL$$

contribuciones de incertidumbre calculadas como de costumbre:

$$u(m_{std}) = 0,1 \text{ mg}$$

$$u(pureza) = 0,003$$

$$u(V_{std}) = 0,03 \text{ mL}$$

$$u(C_{std}) = C_{std} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m_{std})}{m_{std}}\right)^2 + \left(\frac{u(pureza)}{pureza}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{std})}{V_{std}}\right)^2}$$

$$u(C_{std}) = 1,25 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{634,0}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,985}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{100,0}\right)^2} = 0,039 \approx 0,04 \text{ mg / mL}$$

$$u(C_{std}) = 1,25 \text{ mg/mL}, \quad u_c = 0,04 \text{ mg/mL}$$

V_f = volumen final de la muestra (balón aforado).

$$V_f = 50,00 \text{ mL.}$$

$$u(V_f) = 0,04 \text{ mL}$$

m_m = masa de la muestra.

$$m_m = 25,2356 \text{ g.}$$

$$u(m_m) = 0,0001 \text{ g}$$

Cálculo de incertidumbre:

$$u_c(C_x) = C_{vit} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_c(A_m)}{A_m}\right)^2 + \left(\frac{u_c(A_{std})}{A_{std}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(C_{std})}{C_{std}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u_c(m_m)}{m_m}\right)^2}$$

$$u_c(C_x) = 209,10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,001}{0,385}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,456}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{1,25}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{50,00}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{25,2356}\right)^2} = 6,7$$

Este documento se distribuye como COPIA NO CONTROLADA, favor confirmar su vigencia en www.eca.or.cr antes de hacer uso de esta versión, por si ha sido modificada.

2. Cálculo e incertidumbre de la concentración promedio del componente x:

Un procedimiento de cálculo similar aplicado a las otras dos muestras permite obtener los resultados resumidos en la siguiente tabla:

# muestra	$C_x / \frac{mg}{100g}$	$u_c(C_x)$
1	209,1	6,7
2	210,2	6,7
3	206,2	6,6

De donde se obtiene el valor de la concentración promedio con su respectiva incertidumbre estándar:

$$\bar{C}_x = 208,5 \frac{mg}{100g}$$

$$u(\bar{C}_x) = \frac{u_c(C_x)}{\sqrt{n}} = \frac{6,7}{\sqrt{3}} = 3,9 \frac{mg}{100g}$$

Para completar el cálculo de incertidumbre del valor promedio se debe de tomar en cuenta la contribución por repetibilidad. Esta se calcula en términos del desvío estándar de las réplicas respecto del valor promedio:

$$s(C_x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{xi} - \bar{C}_x)^2}{n-1}} = 2,1$$

$$u_{rep}(C_x) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{2,1}{\sqrt{3}} = 1,21 \frac{mg}{100g}$$

Ahora el cálculo de la incertidumbre estándar combinada total del valor promedio será ahora:

$$u_c(\bar{C}_x) = \sqrt{u(\bar{C}_x)^2 + u_{rep}(C_x)^2} = \sqrt{3,9^2 + 1,21^2} = 4,2 \approx 4 \frac{mg}{100g}$$



Reporte de resultado:

$$\bar{C}_x = 208,5 \frac{mg}{100g}, \quad u_c = 4,2 \frac{mg}{100g}$$

$$\text{incertidumbre expandida a un 95\% de confianza} = 2 \cdot 4,2 \frac{mg}{100g} = 8,4 \frac{mg}{100g}$$

$\bar{C}_x = (208,5 \pm 8,4) \frac{mg}{100g}$ con un factor de cobertura $k=2$, que indica una probabilidad de cobertura de aproximadamente el 95 %.

11. CONTROL DE CAMBIOS

Motivo:	Modificación de documento
Refiérase a la solicitud de elaboración o modificación del documento número 2014-035	
Observaciones Apartado 3 y 4 se modifica referencia de la política ILAC P14:01/2013. Se modifican los inciso 6.11 6.12 y 6.12.1 del apartado 6, de manera completa. Se documenta transitorio en el apartado 9. Se actualiza referencia a la política ILAC P14:01/2013 en el apartado 10 Bibliografía	