

1. OBJETIVO

Establecer la metodología y el tratamiento estadístico que se debe utilizar en el laboratorio de calidad Ambiental para estimación de la incertidumbre de medición.

2. ALCANCE

Este instructivo inicia con la identificación de las fuentes de incertidumbre para las técnicas analíticas físico-químicas y microbiológicas, contempla criterios como incertidumbre tipo A, tipo B, estándar y expandida y termina con el cálculo de la misma y la forma de reportar. Aplica para los ensayos realizados en el laboratorio de calidad Ambiental.

3. NORMATIVIDAD

Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025

*Standard methods for the examination of water and wastewater. american public health association, American water works association, Water pollution control federation. 23ed, New York, 2016. Capítulos Consultados 1010 Introducción *, 1020 Garantía de calidad *, 1030 Calidad de datos *, 1040 Método de desarrollo y evaluación *, 1050 Expresión de resultados *, 1060 Colección y preservación de muestras *, 2020 Garantía de calidad / control de calidad *, 3020 Garantía de calidad / control de calidad *, 4020 Garantía de calidad / control de calidad *, 5020 Garantía de calidad / control de calidad *, 6020 Garantía de calidad / control de calidad **

La adecuación al uso de los métodos analíticos una guía de laboratorio para validación de métodos y temas relacionados. Guía Eurachem, segunda edición inglesa, primera edición española. Puede ser consultada en: <<https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf>> y en <<<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>>>.

“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. Disponible en <<www.eurachem.org>>.”

“Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: la adecuación al uso de los métodos analíticos – una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). Consultado 2018 en <<www.eurachem.org>>.”

Instituto de salud pública. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “aspectos generales sobre la validación de métodos”. Santiago, diciembre de 2010. Consultado 2018: <<http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento/2010/12/guia_tecnica_1_validacion_de_metodos.pdf>>.”

4. DEFINICIONES

En el presente procedimiento se aplican las definiciones de la norma ISO 17000:2005 y del VIM: 2008. Vocabulario internacional de metrología: Conceptos fundamentales y generales y términos asociados.

- **Incetidumbre de medida**, es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracte dispersión de los valores que puedan atribuirse razonablemente al mesurando.
- **Mesurando** es la magnitud particular objeto de una medición, en análisis químico corresponde a la concentración de un analito.
- **Incetidumbre Combinada U_c** es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz de la varianza total obtenida por combinación de todos los componentes de la incetidumbre.
- **Incetidumbre Expandida U** proporciona el intervalo en el cual el valor de la medida se encontrará con un alto nivel de confianza. Se obtiene por la multiplicación de las incetidumbres estándar combinadas por un factor de cubrimiento por X que es el valor de la concentración del patrón o muestra calculada por el valor. El factor es basado en el nivel de confianza deseado. Para un nivel de confianza del 95%, k es 2 (valor crítico de t para el análisis de más de seis datos).
- **Errores sistemáticos**: son errores relacionados con la forma en la que se utiliza el instrumento de medida. se caracterizan por una desviación sistemática en relación con el valor verdadero; es decir, todas las medidas individuales son demasiado grandes o demasiado pequeñas. Un error sistemático positivo produce un valor central mayor que el valor verdadero y un error sistemático negativo da lugar a un valor central menor que el valor verdadero. Tanto los errores sistemáticos positivos como los negativos pueden afectar el resultado del análisis, con un efecto acumulativo que conduce a un error sistemático positivo o negativo neto.
- **Error tipo I (también llamado error alfa)**: la probabilidad de determinar que un constituyente está presente cuando realmente está ausente.
- **Error tipo II (también llamado error beta)**: la probabilidad de no detectar un constituyente que realmente está presente.
- **Incetidumbre**: parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mesurando, a partir de la información que se utiliza.

5. DESARROLLO

5.1 Identificación Sistemática de las fuentes que aportan incetidumbre

Durante el desarrollo de los ensayos el aporte a la incetidumbre de medición proviene de diversas fuentes entre las cuales se pueden incluir sin limitarse a ellas las siguientes: el personal que realiza los análisis, equipos de medición, muestreo, condiciones de transporte y almacenamiento, efectos matriz, interferencias, condiciones ambientales, determinaciones de peso, material volumétrico, pureza de reactivos, estequiometría y otras aproximaciones incorporadas en el método de medición y su procedimiento.

Para efectos de la determinación de incetidumbre de medición, se deben registrar sistemáticamente las posibles fuentes que aportan a la estimación final y cuantificarlas cuando sea posible, evaluando la relevancia en la incetidumbre combinada.

El laboratorio de calidad Ambiental ha adoptado el método propuesto por EURACHEM en el documento "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition" publicado en 2000; para estimar la

incertidumbre de medición de sus ensayos a continuación desarrolla el método aplicado a las diferentes técnicas analíticas empleadas en el laboratorio:

5.2 Métodos de lectura directa

En este tipo de métodos, el resultado final de la medición puede observarse directamente en la escala o pantalla de un instrumento de medida.

En algunos casos es necesario realizar correcciones al valor leído; la magnitud de dicha corrección se determina mediante la calibración del instrumento. Ejemplos de estos métodos son la determinación del pH y la Conductividad, la operación de pesada, la medición de un volumen y la medición de temperatura.

El procedimiento para estimar la incertidumbre de medición en este tipo de métodos es el siguiente:

- Verifique que el instrumento de medición se encuentre en perfecto estado de calibración y funcionamiento (Esta condición es indispensable para obtener una estimación apropiada de la incertidumbre)
- Realice el ensayo sobre un mínimo de ocho (8), réplicas de un patrón de valor conocido.
- Calcule la Media, Desviación estándar y Coeficiente de variación de los valores obtenidos.
- Identifique los factores que pueden afectar o causar variabilidad en el resultado de la medición y trate de estimar, en cada caso, la magnitud de dicha afectación.
- Estimar las incertidumbres estándar Tipo A y Tipo B (Tabla No. 1)
- Estimar la incertidumbre combinada (Tabla No. 1)
- Estimar la incertidumbre expandida (Tabla No. 1)

Nota: Los pasos b. y c. no se realizan si se dispone de resultados de estudios de repetibilidad o precisión intermedia del ensayo.

Tabla No. 1 – Parámetros para Estimar la Incertidumbre de Medición en Métodos de Lectura Directa.

PARÁMETRO	SÍMBOLO	ECUACIÓN DE CÁLCULO	
Efecto sobre el resultado debido a la precisión del método (Incertidumbre estándar tipo A)	μ_A	$\frac{s}{\sqrt{n}}$, donde s es la desviación estándar de las mediciones realizadas y n es el número de mediciones.	
Efecto debido a la precisión de lectura del instrumento de medición (Incertidumbre estándar tipo B)	μ_{Equipo}	Incertidumbre asociada precisión μ_{B1}	$MEP/\sqrt{3}$; donde MEP es el máximo error permitido o tolerancia permitida por el fabricante, consulte el manual del equipo.
		Incertidumbre asociada división de escala μ_{B2}	$d/\sqrt{6}$; donde d es la división de escala o resolución de lectura del instrumento, consulte el manual del equipo.



Efecto debido a la incertidumbre en la concentración del patrón (Incertidumbre estándar tipo B)	$\mu_{Patrón}$	$\frac{U_{Patrón}}{k}$, donde $U_{Patrón}$ es la incertidumbre expandida y k es el factor de cubrimiento estipulados en el certificado del patrón empleado.
Efecto debido a los efectos de la temperatura ambiente y de la temperatura de la muestra (Incertidumbre estándar tipo B)	μ_{Temp}	$\mu_{T^o} = \frac{V_{medido} * 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} * \Delta T}{\sqrt{3}}$, donde ΔT es la variación en la temperatura ambiente del laboratorio y $2,1 \times 10^{-4}$ es el coeficiente de expansión térmica del agua
Incertidumbre combinada	$\mu_{Combinada}$	$\mu_{Combinada} = \sqrt{\mu_A^2 + \mu_{Equipo}^2 + \mu_{Patrón}^2 + \mu_{T^o}^2}$
Incertidumbre expandida	U	$2 * \mu_{Combinada}$, donde 2 es el factor de cubrimiento (k) para un nivel de confianza de 95 %.

El valor obtenido de incertidumbre expandida corresponde a la incertidumbre de medición del mensurando particular.

5.3 Métodos de lectura indirecta

Normalmente, el resultado de la determinación se obtiene por la interpolación en una curva de calibración o el cálculo mediante la aplicación de una ecuación en la cual están involucradas mediciones intermedias.

El procedimiento para estimar la incertidumbre de medición en este tipo de métodos es el siguiente:

- Verifique que los instrumentos de medición involucrados se encuentren en perfecto estado de calibración y funcionamiento. (Esta condición es indispensable para obtener una estimación apropiada de la incertidumbre)
- Aplique el procedimiento de ensayo sobre un mínimo de ocho (8), réplicas de un patrón de concentración conocida. Calcule la concentración de cada réplica aplicando la fórmula de cálculo correspondiente.
- Evalúe la Media, Desviación estándar y Coeficiente de variación de los valores calculados.
- Identifique los factores que pueden afectar o causar variabilidad en el resultado de la medición y trate de estimar, en cada caso, la magnitud de dicha afectación.
- Estimar las incertidumbres estándar Tipo A y Tipo B (Tabla No. 2)
- Nota: Los pasos b. y c. no se realizan si se dispone de resultados de estudios de repetibilidad o precisión intermedia del ensayo.

5.3.1 Lecturas con Curva de Calibración

Tabla No. 2 – Parámetros para Estimar la Incertidumbre de Medición en Métodos con Curva De Calibración.

PARÁMETRO	SÍMBOLO	ECUACIÓN DE CÁLCULO
	$\mu_{Interpol}$	<p>La incertidumbre debida a la interpolación en la curva de calibración es un proceso muy complejo, por lo cual se emplea la ecuación aproximada sugerida por Miller J.N y Miller J.C, p. 123 (Ver REFERENCIAS):</p> $S_{x_o} = \frac{S_{y/x}}{b} * \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 * \sum (x_i - \bar{x})^2}}$ <p>donde y_o es el valor experimental de y que se interpola para hallar la concentración X_o S_{x_o} es la desviación estándar estimada para X_o b es la pendiente de la ecuación ajustada por mínimos cuadrados \bar{y} es el promedio de las absorbancias medidas para los patrones de la curva de calibración \bar{x} es el promedio de las concentraciones de los patrones de la curva de calibración n es el número de parejas de datos empleadas para elaborar la curva de calibración $S_{y/x}$ es la desviación estándar residual que mide la desviación de los puntos experimentales con respecto a la recta ajustada por mínimos cuadrados y está dada por:</p> $S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2)}}$ <p>donde \hat{y}_i Es el valor de y interpolado en la recta ajustada, para cada x individual.</p>
Incertidumbre expandida	U	$2 * \mu_{Combinada}$, donde 2 es el factor de cubrimiento (k) para un nivel de confianza de 95 %.

5.3.2 Se basa en el modelo de las derivadas parciales. Es utilizado para los ensayos cuyos resultados son obtenidos a partir de la fórmula de cálculo:

Tabla No. 3 – Parámetros para Estimar la Incertidumbre de Medición en Métodos a Partir de la Fórmula de Cálculo.

PARÁMETRO	SÍMBOLO	ECUACIÓN DE CÁLCULO	
Ecuación para el cálculo del mesurando		Se calcula mediante una ecuación utilizada para realizar el cálculo final del atributo.	$[\chi] = (A - B) * [N] * K / \text{Volmuestra}$
Derivada parcial	$\mu_{\chi/\chi}$	$\mu_{\chi/\chi} = \sqrt{\mu_{(A-B)}^2 + (\mu_N / N)^2 + (\mu_V / V)^2 + (\mu_{T_o} / T)^2}$	
Derivada parcial	$\mu_{\chi/\chi}$	$\mu_{\chi/\chi} = \sqrt{(\mu_{(A)} + \mu_{(B)} / A - B)^2 + (\mu_{AN} + \mu_{BN} / N)^2 + (\mu_V / V)^2 + (\mu_{AT} + \mu_{BT} / T)^2}$	
Efecto debido a la medición del volumen del titulante utilizado (Incertidumbre estándar tipo B)	$\mu_{(A)} = \mu_{(B)}$	$\mu_{(A)} = \mu_{(B)} = \sqrt{\mu_{(B1)}^2 + \mu_{(B2)}^2}$	
Efecto debido a la concentración (Incertidumbre estándar tipo A y B)	$\mu_{(N)}$	$\mu_{(N)} = \sqrt{\mu_{(AN)}^2 + \mu_{(B1N)}^2 + \mu_{(B2N)}^2}$	
Efecto debido a la medición del volumen utilizado (Incertidumbre estándar tipo B)	$\mu_{(Vm)}$	$\mu_{(Vm)} = \sqrt{\mu_{(B1Vm)}^2 + \mu_{(B2Vm)}^2}$	
Efecto debido a los efectos de la temperatura ambiente y de la temperatura de la muestra (Incertidumbre estándar tipo B)	$\mu_{(T)}$	$\mu_{(T)} = \sqrt{\mu_{(B1T)}^2 + \mu_{(B2T)}^2}$	
Incertidumbre combinada	$\mu_{Combinada}$	$\mu_{(\chi)} = \sqrt{(\mu_{(A)} + \mu_{(B)} / A - B)^2 + (\mu_N / N)^2 + (\mu_V / V)^2 + (\mu_{T_o} / \Delta T)^2}$	
Incertidumbre expandida	U	$2 * \mu_{Combinada}$, donde 2 es el factor de cubrimiento (<i>k</i>) para un nivel de confianza de 95 %.	



Instituto de Hidrología,
Meteorología y
Estudios Ambientales

INSTRUCTIVO PARA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Código: M-S-LC-1049

Versión : 01

Fecha: 03/12/2018

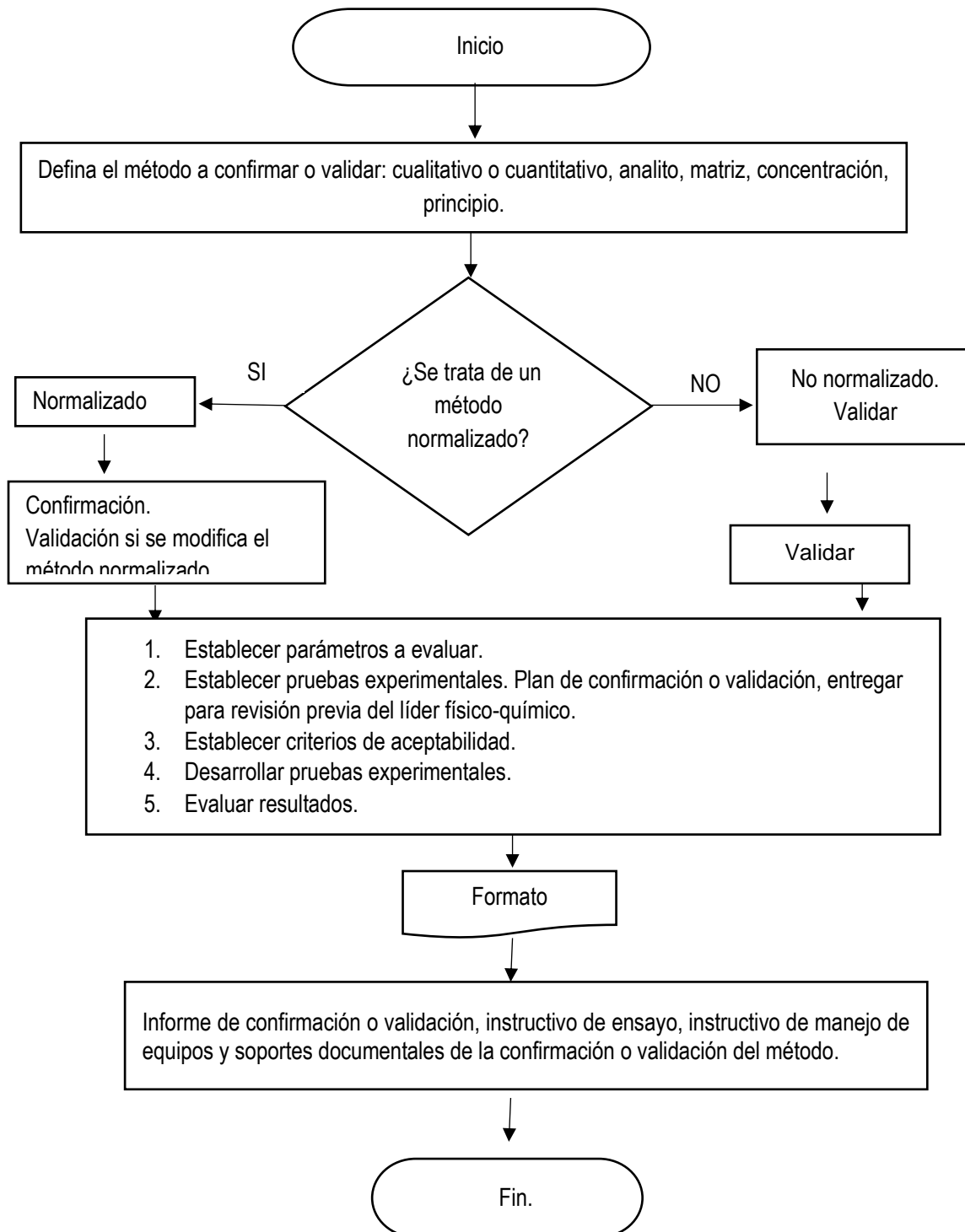
Página: 1 de 9

6. HISTÓRI6. AL DE CAMBIOS

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN
01	03/12/2018	Creación del documento con base a la nueva estructura del SGI. Realizado por Carlos Martin Velásquez Martínez.

ELABORÓ: Carlos Martín Velásquez Martínez Contratista Líder Técnico Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	REVISÓ: Nury Alejandra Mesa Buitrago Coordinadora Laboratorio de Calidad Ambiental	APROBÓ: Nelson Omar Vargas Martínez Subdirector de Hidrología
---	---	---

ANEXO 1. Diagrama



[1] Tomado de https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf