

METROLOGÍA

Ciencia de las mediciones. Incluye todos los aspectos tanto teóricos como prácticos que se refieren a las mediciones, cualquiera sea la incertidumbre y en cualquier campo de la ciencia o de la tecnología en que ellas se realicen





**No cometaís injusticia en los juicios,
ni en las medidas de longitud,
de peso o de capacidad,
tened balanza justa,
medida justa y sextario justo.**

Levítico 19, 35-363

RESULTADOS PRECISOS PERO NO JUSTOS



¡No hay exactitud!



La **Convención del Metro** es un tratado diplomático firmado en 1875, contando entre sus signatarios a la **Argentina**.

La Conferencia General de Pesas y Medidas, cuyo título refleja la limitación del antiguo Sistema Métrico Decimal a las unidades de masa y de longitud, está integrada por delegados de todas las naciones miembro.

El **BIPM** es el organismo técnico del Comité Internacional de Pesas y Medidas.

www.bipm.org





> You are here: Welcome to the BIPM website

Welcome to the BIPM website

[Version française](#)

Databases

- [Direct access](#) 
- [Direct access](#) 

metrologia

Metrologia is an international journal dealing with the scientific aspects of metrology.
[\[More \]](#)

Direct access

- [USEFUL LINKS](#)
- [ACRONYMS](#)
- [CIPM MRA](#)
- [KCDB](#)
- [JCTLM LISTS](#)
- [MEETINGS](#)
- [CC DIRECTORY](#)
- [BIPM STAFF DIRECTORY](#)
- [PRACTICAL INFORMATION](#)
- [THE TIME](#)
- [METROLOGIA](#)
- [FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS](#)

Introduction



Sèvres, 11 August 2005

Resolutions adopted by the 22nd CGPM

→ The task of the BIPM is to ensure world-wide uniformity of measurements and their traceability to the International System of Units (SI).

It does this with the authority of the Convention of the Metre, a diplomatic treaty between fifty-one nations, and it operates through a series of Consultative Committees, whose members are the national metrology laboratories of the Member States of the Convention, and through its own laboratory work.

The BIPM carries out measurement-related research. It takes part in, and organizes, international comparisons of national measurement standards, and it carries out calibrations for Member States.

Highlights

- [New measurement of the argon content of air](#) (article in *Metrologia*)
- [BIPM Director leads international delegation in a meeting with Vice-Premier Wu, People's Republic of China](#) (20 October 2004)
- ['Electrical charge' special issue in Metrologia: 41\(5\)](#) (October 2004)

[\[See more highlights \]](#)

Forthcoming meeting



From 25 to 26 November 2004
 BIPM Workshop on CCRI(II) Activity Comparisons
[\[Full list of meetings \]](#)

> You are here: Welcome to the BIPM website

[Printable version](#) 

[Back to top](#) 

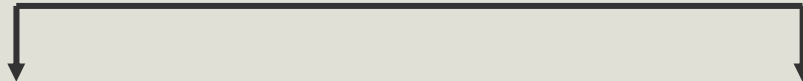
Convención del METRO



Conferencia General de Pesas y Medidas



Comité Internacional de Pesas y Medidas CIPM



**Comités Consultivos
para cada unidad SI**

**Bureau International
de Pesas y Medidas BIPM**

Organizaciones internacionales en los ámbitos voluntario y regulado de la metrología

Definición del SI	CIPM	Conferencia Internacional de Pesas y Medidas
Intercomparación de patrones nacionales	BIPM	Bureau Internationale des Poids et Mesures
Acreditación de laboratorios	ILAC	International Laboratory Accreditation Conference
Metrología Legal	OIML	Organizacion Internacional de Metrología Legal
Documentación	ISO	International Standard organization

MRA

Mutual recognition arrangement
of national measurement standards
and of calibration and measurement
certificates (CMC's) issued by
national metrology institutes
(Octubre 1999, CIPM-BIPM)

Acuerdo redactado por el Comité Internacional de Pesas y Medidas bajo la autoridad conferida por la Convención del Metro, firmado por los INM

•Objetivos:

- Establecer el grado de equivalencia de los patrones nacionales de medida conservados por los INM
- Facilitar el reconocimiento mutuo de los certificados de calibración emitidos por los INM
- Proveer a los gobiernos una base técnica para acuerdos de comercio internacional y actividades de reglamentación

Herramientas:

- comparaciones internacionales de medida (claves, secundarias, complementarias)
- establecimiento por parte de los INM de sistemas de calidad en acuerdo con la Guía ISO 17025, auditados por organismos que cumplen con los requerimientos de la Guía ISO 58, o autodeclarados con reconocimiento entre pares

Resultado final :

- declaraciones de capacidades de medición por parte de cada INM, mantenidas en una base de datos de dominio público administrada por el BIPM

MRA

El grado de equivalencia entre patrones de medida se expresa cuantitativamente como el desvío entre su valor y el valor de referencia de la comparación clave, acompañado por la incertidumbre de ese desvío.

Los resultados de las intercomparaciones claves por lo general tienen la siguiente forma:


- Valores individuales para cada instituto y sus incertidumbres declaradas
- El valor de referencia de la intercomparación y su incertidumbre asociada
- El grado de equivalencia de cada instituto relativa al valor de referencia.
- Graficos de equivalencia.

Measurement Services Covered:

- ◆ Acoustics, Ultrasound and Vibration;
- ◆ Chemical standards (amount of substance);
- ◆ Electricity and Magnetism;
- ◆ Ionizing radiation;
- ◆ Length;
- ◆ Mass (e.g. mass standards, force, pressure, density, hardness, viscosity and fluid flow);
- ◆ Photometry and Radiometry;
- ◆ Thermometry;
- ◆ Time and Frequency.

Participants in the CIPM MRA:

- ◆ Declare the uncertainties associated with their calibration and measurement capabilities (CMCs) used in day to day services and have these validated by international experts.
- ◆ Participate in 'key comparisons' organized by the CIPM's Consultative Committees or by Regional Metrology Organizations, chosen to characterize activities and calibration services in a particular technical area (some results are seen in the accompanying figures), and to provide evidence to backup CMCs.
- ◆ Install a quality management system.



The principal output of the CIPM MRA is the BIPM key comparison database (KCDB), which is maintained at the BIPM as part of its role to ensure worldwide conformity of measurements and their traceability to the SI.

The BIPM KCDB provides a searchable database of:

- ◆ Results of international (key) comparisons of national standards.
- ◆ Internationally reviewed and recognized capabilities associated with uncertainties of measurement services.

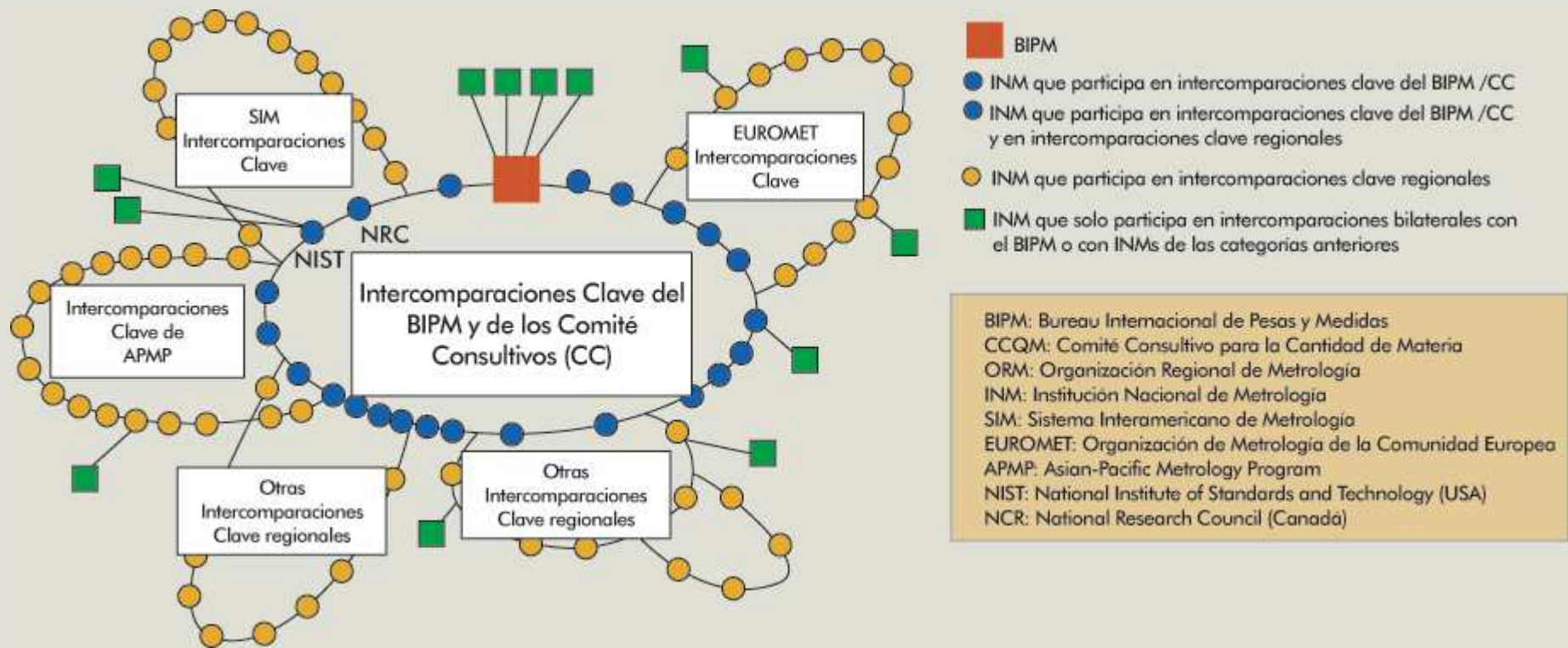


The BIPM key comparison database



Internationally Recognized Measurement Standards and Calibration Capabilities

Esquema para establecer la comparabilidad internacional



Unidades SI para la Metrología Química

Masa: Kg

Cantidad de Materia: mol

El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como los átomos que se encuentran en 0,012 kg de carbono 12.

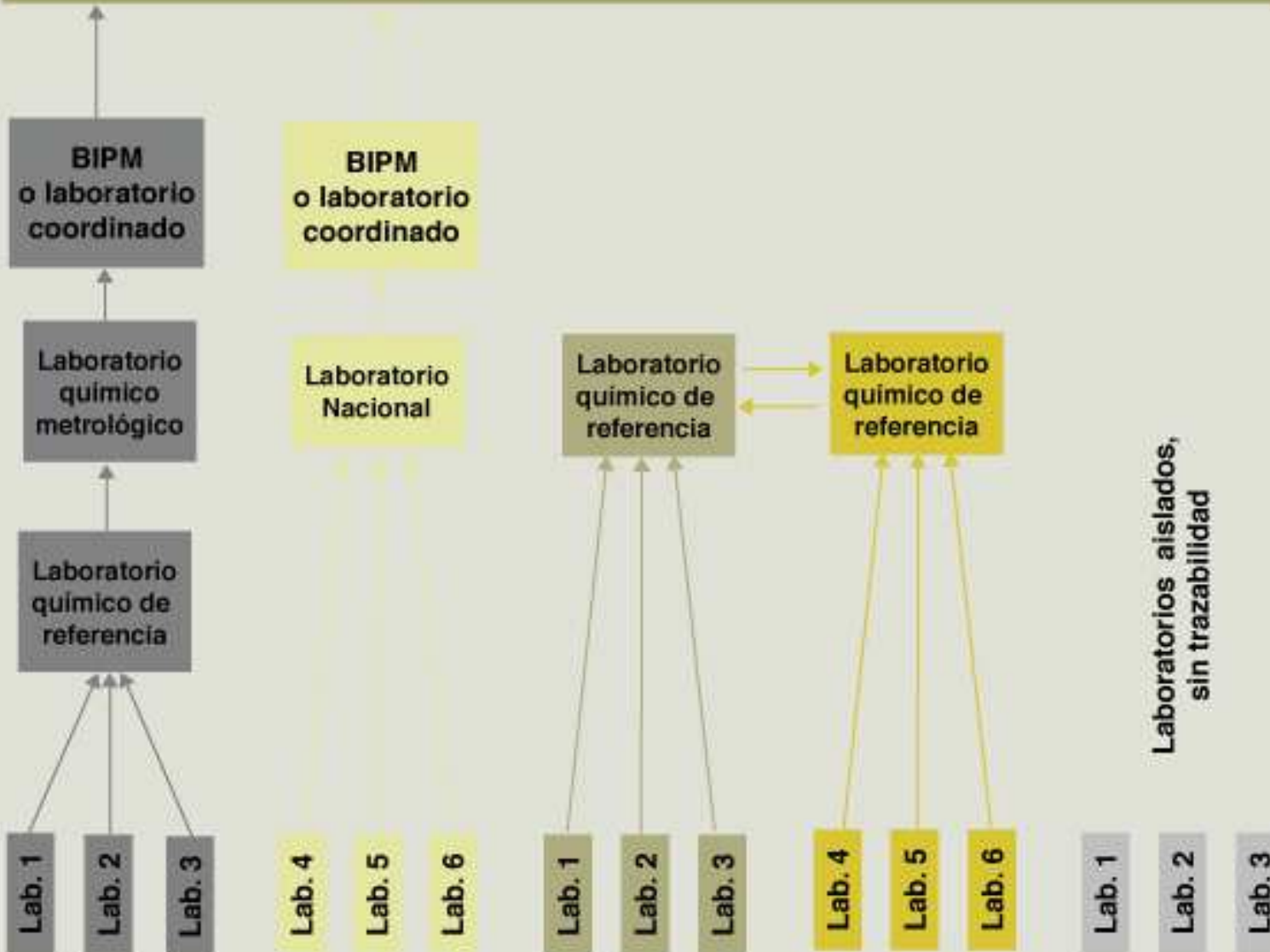
Cuando se usa el mol es necesario especificar las unidades elementales de las que se trata.

	Cantidad de materia	Volumen	Masa
Cantidad de materia	mol/mol	m ³ /mol	kg/mol
Volumen	mol/m ³	m ³ /m ³	kg/m ³
Masa	mol/kg	m ³ /kg	kg/kg

Metrología en química

- Su objetivo es establecer la **trazabilidad de las mediciones químicas** a las unidades **SI** cuando sea necesario y posible.
- Desarrollar **patrones de medición** nacionales (internacionales) como puntos de referencia para las mediciones químicas, ligados al SI por métodos primarios.
- Establecer **cadena de trazabilidad** que permitan realizar mediciones con incertidumbres confiables que puedan ser determinadas en los laboratorios de trabajo.

UNIDADES SI



Trazabilidad a los laboratorios de referencia que a su vez están relacionados entre sí

Laboratorios aislados, sin trazabilidad

Trazabilidad: ¿Qué es necesario para demostrarla?

- ✓ Usar materiales de referencia
- ✓ Entender el proceso de medición
- ✓ Ser cauteloso en la estimación de las incertidumbres
- ✓ Participar en intercomparaciones
- ✓ Tener un programa de aseguramiento de la calidad

¿Qué dice la Norma ISO 17025 respecto de la incertidumbre de medición?

4.12.2.1.

Los registros correspondientes a cada ensayo o calibración deben contener suficiente información para facilitar, cuando sea necesario, la identificación de los factores que afectan la incertidumbre de medición y posibilitar que el ensayo o la calibración sea repetido bajo condiciones lo más cercanas posible a las originales.

5.1.2

El grado con el que los factores contribuyen a la incertidumbre de medición difieren considerablemente según los ensayos.

El laboratorio debe tomar en cuenta estos factores al desarrollar los métodos y procedimientos de ensayo, en la capacitación y calificación del personal, así como también en la selección y calibración de los equipos.

5.4.1

El laboratorio debe aplicar métodos y procedimientos adecuados.....Estos incluyen el muestreo, el manipuleo, transporte, almacenamiento y preparación de las muestras a ensayar....y cuando corresponda, la estimación de la incertidumbre de medición...

5.4.6.1

Un laboratorio de calibración o un laboratorio de ensayos que realiza sus propias calibraciones, debe tener y debe aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre para todas las calibraciones.

5.4.6.2

Los laboratorios de ensayo deben tener y deben aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de medición. En algunos casos la naturaleza del método de ensayo puede excluir un cálculo riguroso de la incertidumbre... En estos casos el laboratorio debe por lo menos tratar de identificar todas las componentes de la incertidumbre ... y debe asegurar que la forma de informar un resultado no dé una impresión equivocada de la incertidumbre

5.10.3

Los informes de ensayos deben contener....

b) Cuando sea aplicable, una declaración sobre la incertidumbre de medición estimada. La información sobre la incertidumbre de medición es necesaria cuando así lo requiera el cliente o cuando la incertidumbre afecte el cumplimiento con un límite de especificación.

INCERTIDUMBRE

Significa *duda*.

Cuando se aplica a una medición es un parámetro que caracteriza la dispersión de valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mesurando.

Definida de esta manera, la incertidumbre indica un intervalo de valores que, según el criterio del operador, pueden ser razonablemente atribuidos al mesurando.

El “error” se define como la diferencia entre un resultado individual y un “valor verdadero” y es por lo tanto un valor único.

Ubicación del muestreo en el proceso analítico

MODELO: Define objetivos

PLAN: Selecciona los procedimientos analíticos, el número de análisis, el lugar donde se tomará la muestra en base a los objetivos, requerimientos de costos y tiempo, de personal y de aparatos disponibles.

MUESTRA: Toma de muestra y reducción a proporciones adecuadas para el análisis.

ANALISIS: Se llevan a cabo las operaciones preliminares como disolución, ajuste de condiciones, separación de interferencias. Se adquieren los datos en las porciones a analizar.

EVALUACION: Selecciona el mejor valor de los datos, estima la incertidumbre , establece la validez del modelo, revisa el modelo y repite el proceso si es necesario

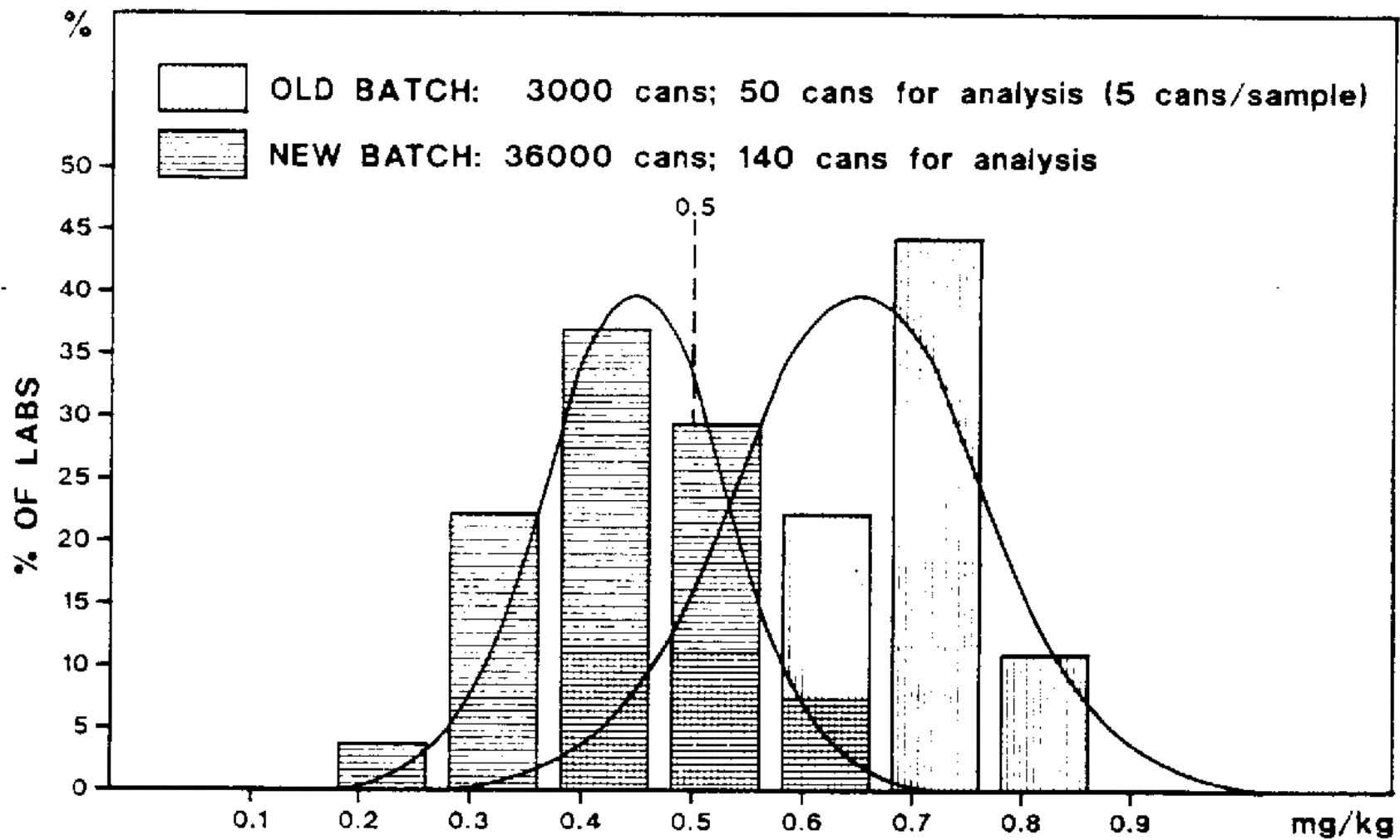
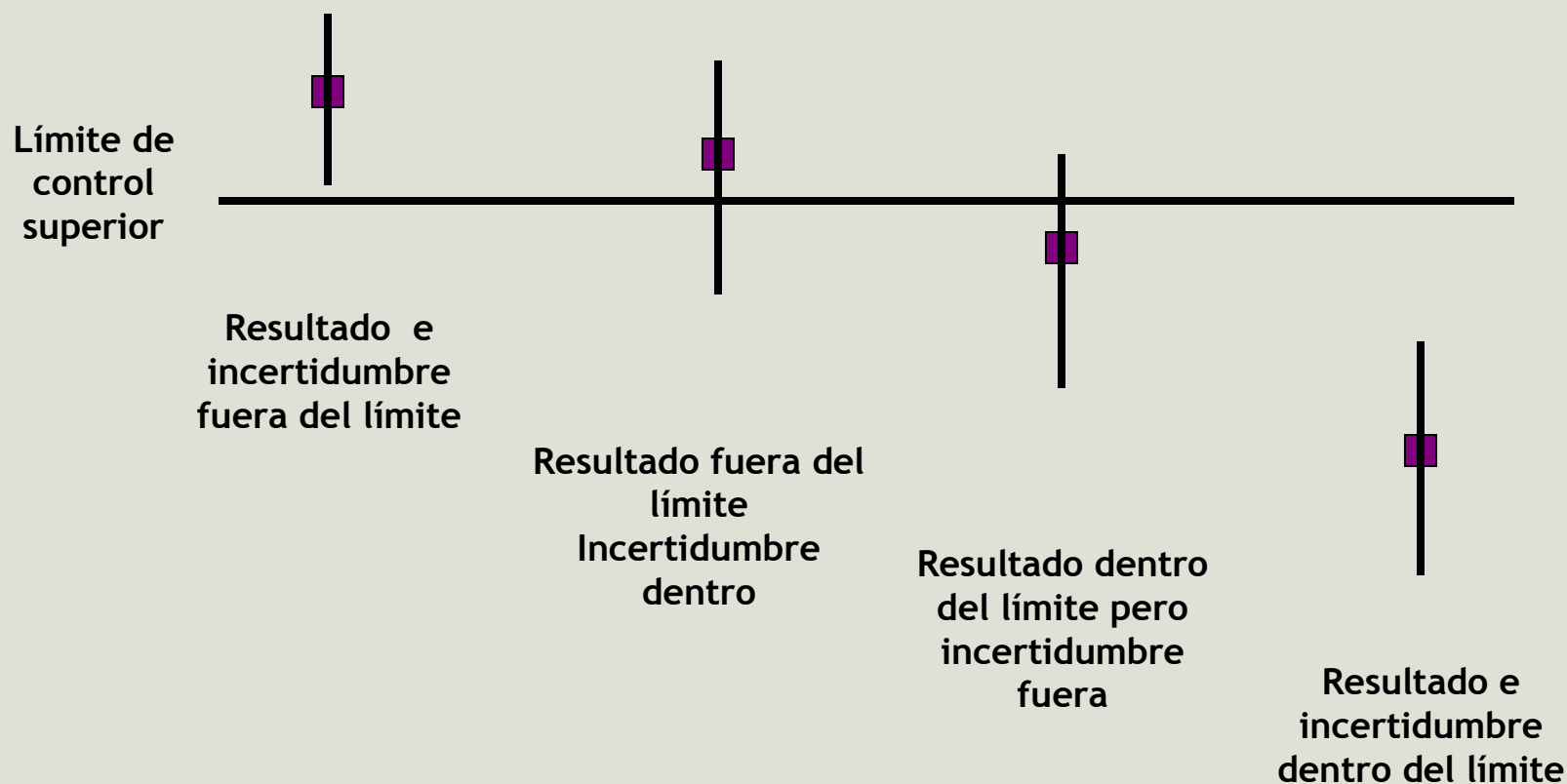


Figure 9 A judge must decide on the withdrawal from commerce of batches of canned palm hearts on the basis of their Pb content. What must the judge decide?

Incertidumbre de medición y cumplimiento de las especificaciones



RESULTADOS PRECISOS PERO NO JUSTOS



¡No hay exactitud!

RESULTADOS JUSTOS PERO NO PRECISOS



¡No hay exactitud!

RESULTADOS NI PRECISOS NI JUSTOS

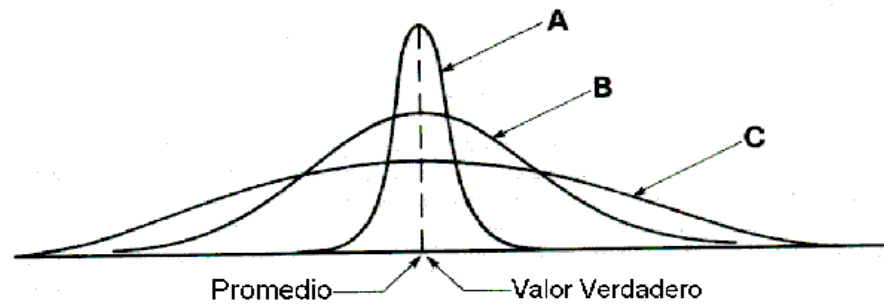


¡No hay exactitud!

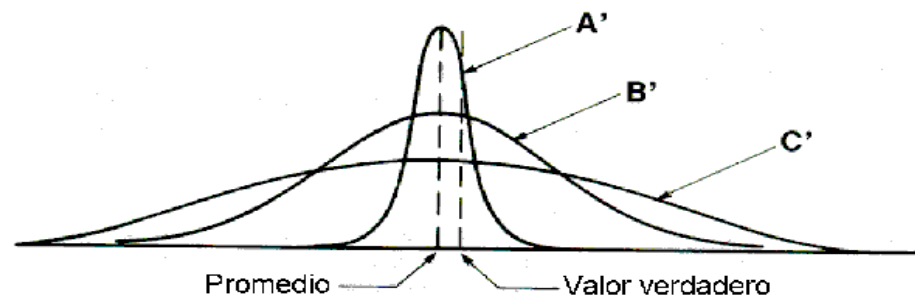
RESULTADOS PRECISOS Y JUSTOS



¡Hay exactitud!



Proceso de medición sin error



Proceso de medición con error

ERROR Estadístico

Surge por variaciones impredecibles en las cantidades que influyen en la medición. El efecto de tal variación, denominada variación al azar, da lugar a variaciones en sucesivas mediciones del mesurando. Este error no puede compensarse por correcciones pero puede disminuirse incrementando el número de mediciones

ERROR Sistemático

Se define como un componente del error que, en el transcurso de un cierto número de análisis del mismo mesurando, se mantiene constante o varía de modo predecible. Es independiente del número de mediciones y no puede reducirse incrementando el número de mediciones bajo las mismas condiciones de medición

Algunos conceptos estadísticos básicos

- Número de determinaciones independientes es el número de valores que se utilizaron para calcular el promedio

$$\text{promedio} = 1/n \sum x_i$$

- La estimación de la desviación estándar se define por

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Desviación standard

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

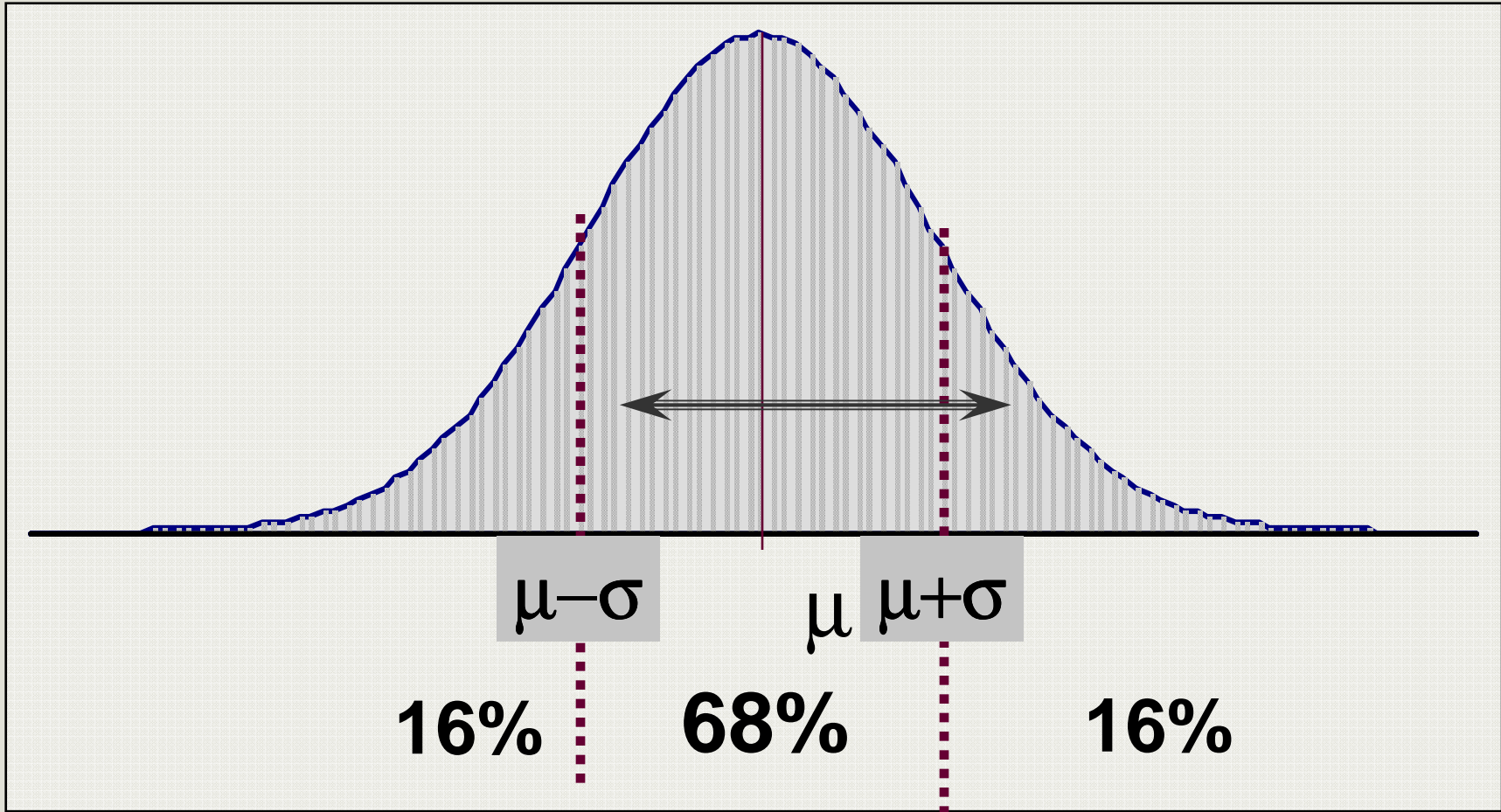
en Excel

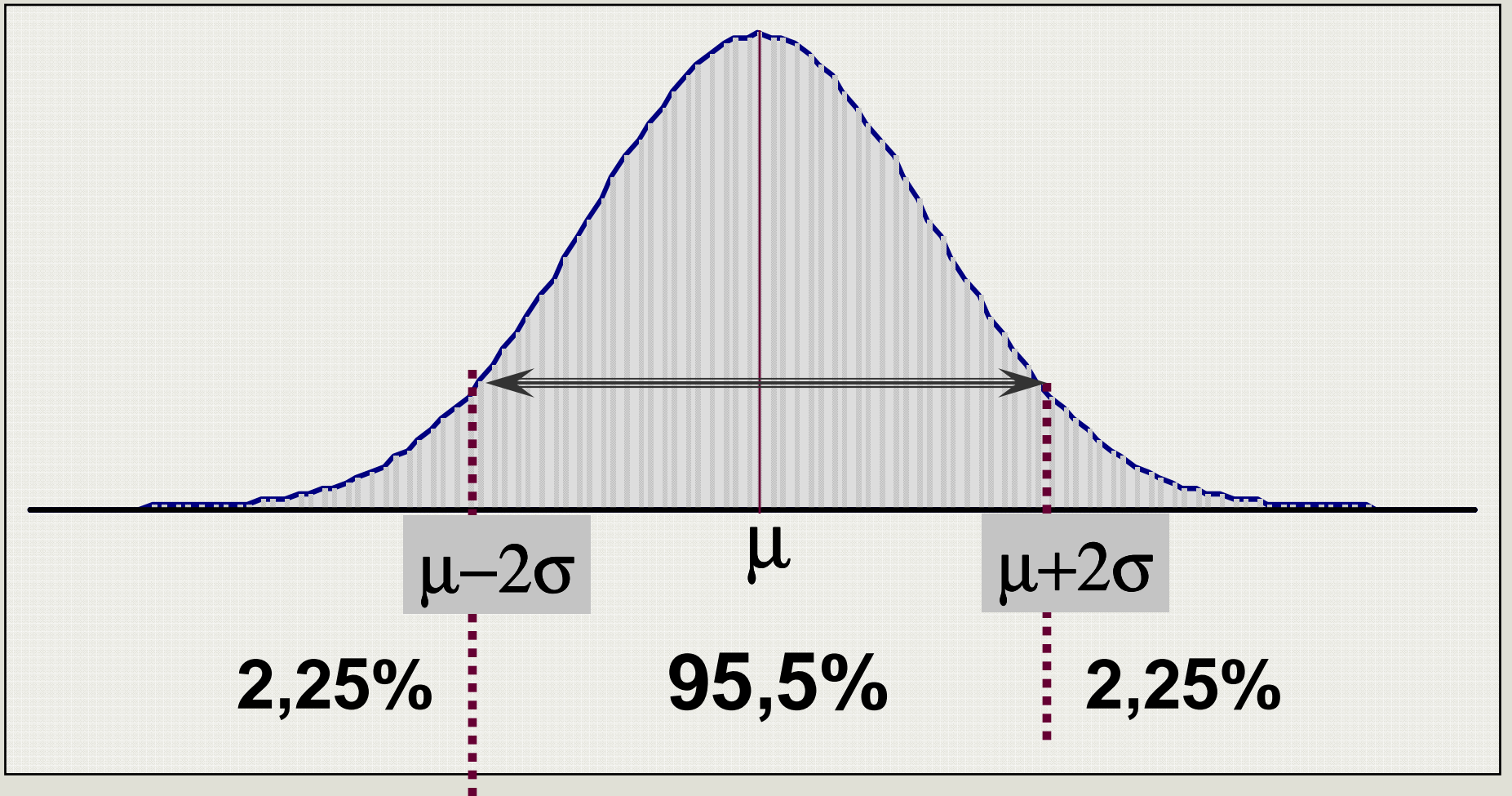
desvest

en las calculadoras de
bolsillo

σ_{n-1}

DISTRIBUCION NORMAL





Desviación estándar del promedio de n mediciones

El promedio de n mediciones es el mejor estimador de la magnitud a medir y si se le quiere asignar una incertidumbre resulta:

$$S_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Intervalo de confianza del 95%

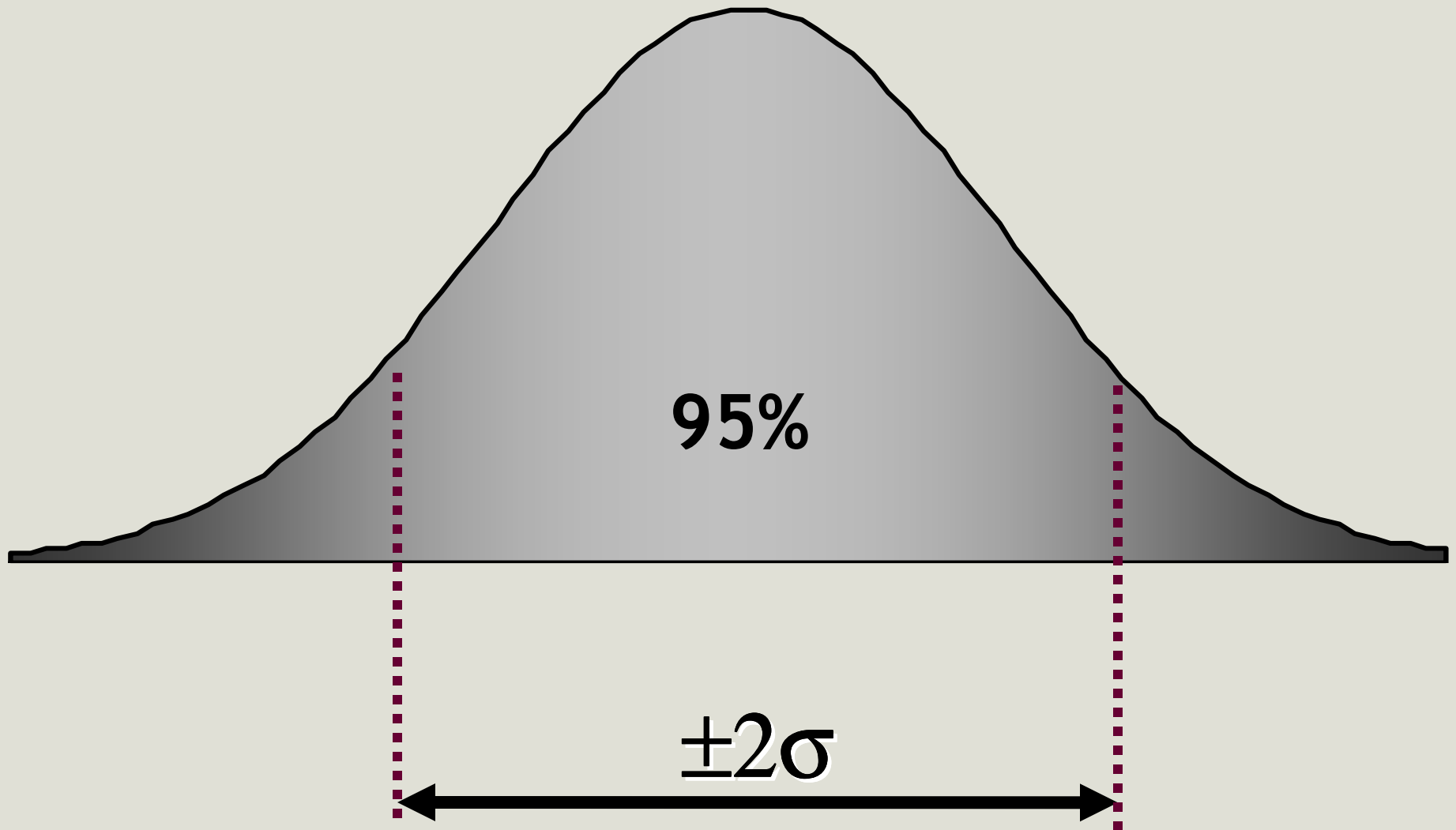
Cada vez que se hacen n mediciones se calcula el promedio. Estos promedios podrán diferir cada vez dentro de ciertos límites

$$\bar{X} \pm t_{n-1, \alpha} \cdot S_{\bar{x}}$$

Donde t es un valor tabulado de la distribución de Student y depende del nivel de confianza y de los grados de libertad

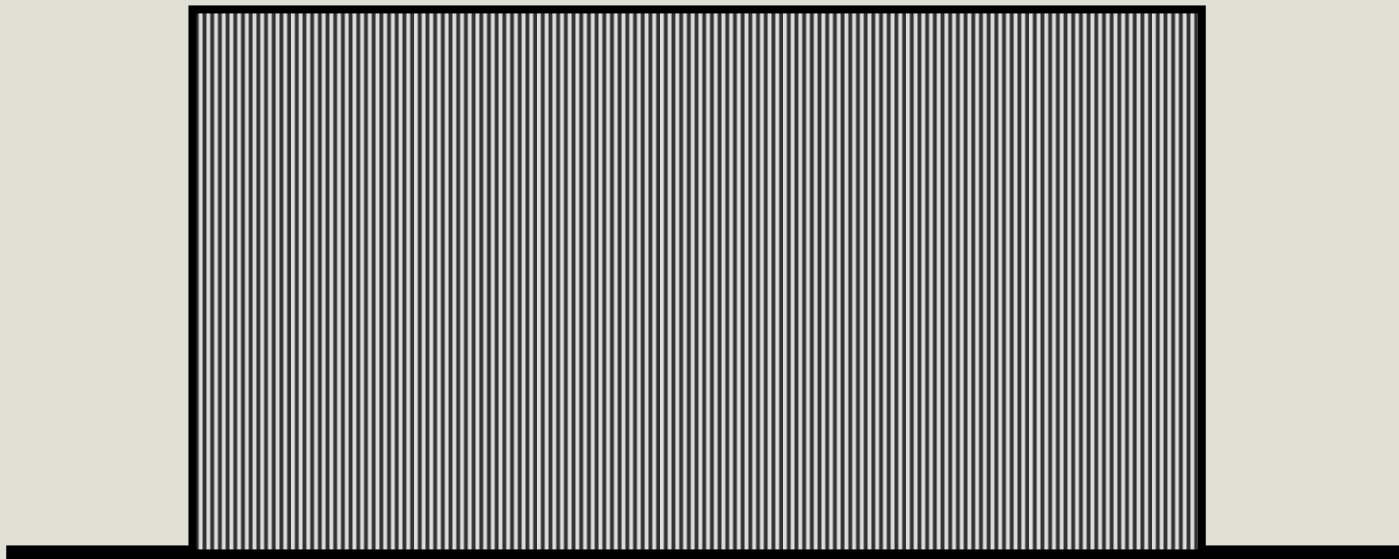
DISTRIBUCION NORMAL:

(los resultados centrales, cerca del promedio, son los más probables)



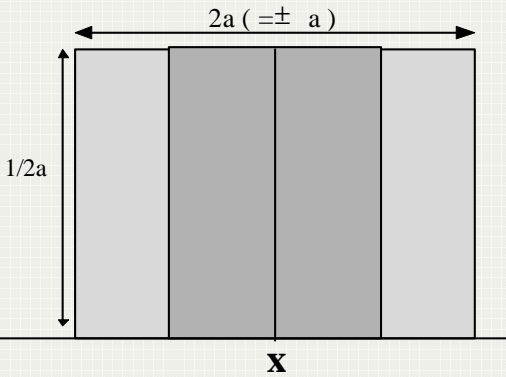
DISTRIBUCION RECTANGULAR

(todos los resultados son igualmente probables)



DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD

Distribución Rectangular

Forma	Emplear cuando:	Incertidumbre:
	Un certificado u otra especificación proporciona límites sin especificar el nivel de confianza (Ejem. 25 ml ± 0.05 ml)	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES DE MEDICIÓN



(universal)

**Bloques
Comerciales**

**Sistemas
de Calidad**

Comparaciones de Mediciones

**Evaluación y expresión de las incertidumbres
con una metodología uniforme**

BIPM - REC. I 1980

GUM 1992



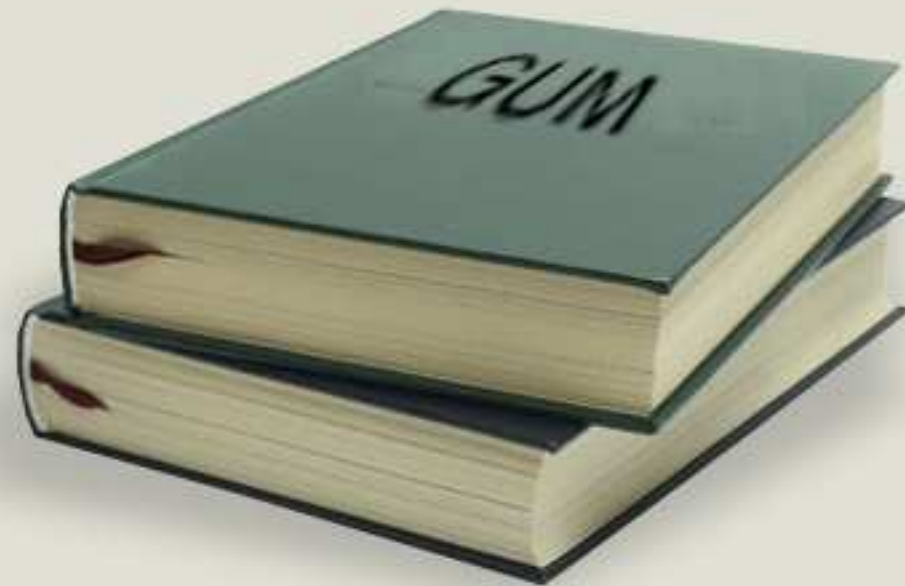
Guía ISO para la expresión de Incertidumbres

1ª edición (1992) :

- B.I.P.M.
- I.S.O.
- O.I.M.L.
- I.E.C.

2ª edición (1993) :

- I.U.P.A.C.
- I.U.P.A.P.
- I.F.C.C.



(se agregaron)

OTROS DOCUMENTOS RELACIONADOS

- **TN 1297-NIST:** “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”

physics.nist.gov/Pubs/guidelines/contents

- **EA-4/02, 1997** "Expression of the Uncertainty in Calibrations", Con ejemplos de calibraciones,

www.european-accreditation.org/documents/EA4

- **EURACHEM-CITAC** "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements", con ejemplos

• *<http://www.eurachem.org>*

Metodología de evaluación de Incertidumbres (GUM)

→ 4 etapas:

1. *identificar fuentes de incertidumbre*
2. *cuantificar la incertidumbre (standard) de cada fuente*
3. *combinar las incertidumbres*
4. *expandir y expresar el resultado*

ETAPA 1 : Fuentes posibles de incertidumbre

- Definición incompleta del mesurando
- Realización imperfecta de su definición
- Muestreo no representativo
- Condiciones ambientales
- Resolución / umbral de discriminación
- Incertidumbres de patrones o MR
- Constantes o parámetros externos
- Aproximaciones/suposiciones de los métodos
- Variaciones de repetibilidad

Fuentes de incertidumbre en pesadas y calibración de balanzas

- Calibración y estabilidad de pesas de referencia
- Incertidumbre de la pesada: repetibilidad, linealidad, excentricidad
- Empuje del aire
- Condiciones ambientales



Fuentes de error e incertidumbre en mediciones térmicas

- Termómetros de referencia
- Instrumentos eléctricos
- Resolución
- Inestabilidad, gradientes térmicos
- Corrección de una escala o tabla de referencia
- Contribuciones del termómetro a ser calibrado



Fuentes de incertidumbre en mediciones químicas

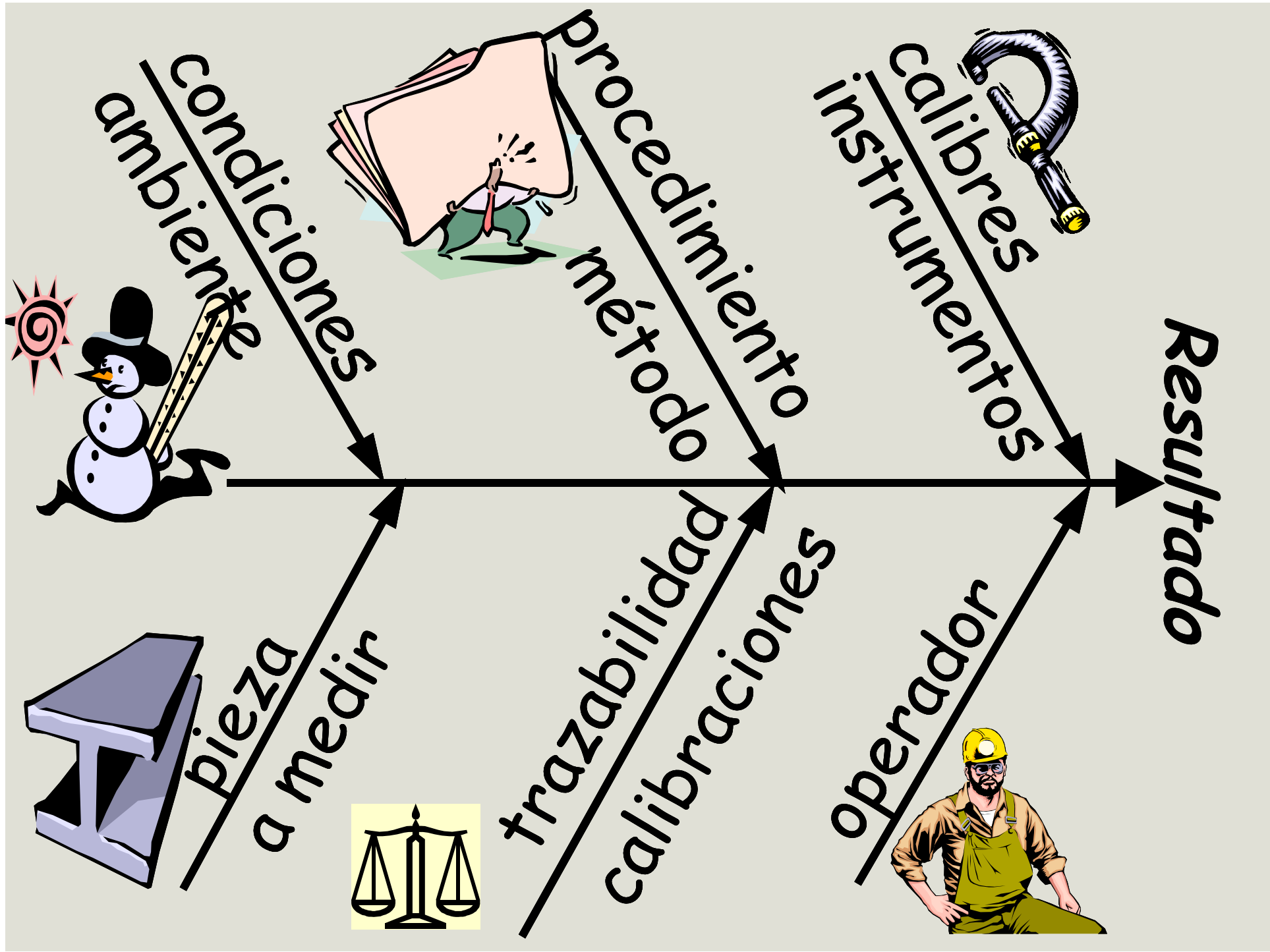
- Muestreo
- Condiciones de almacenamiento
- Efectos instrumentales
- Pureza de reactivos / materiales de referencia
- Desvíos de la estequiometría esperada / reacciones incompletas



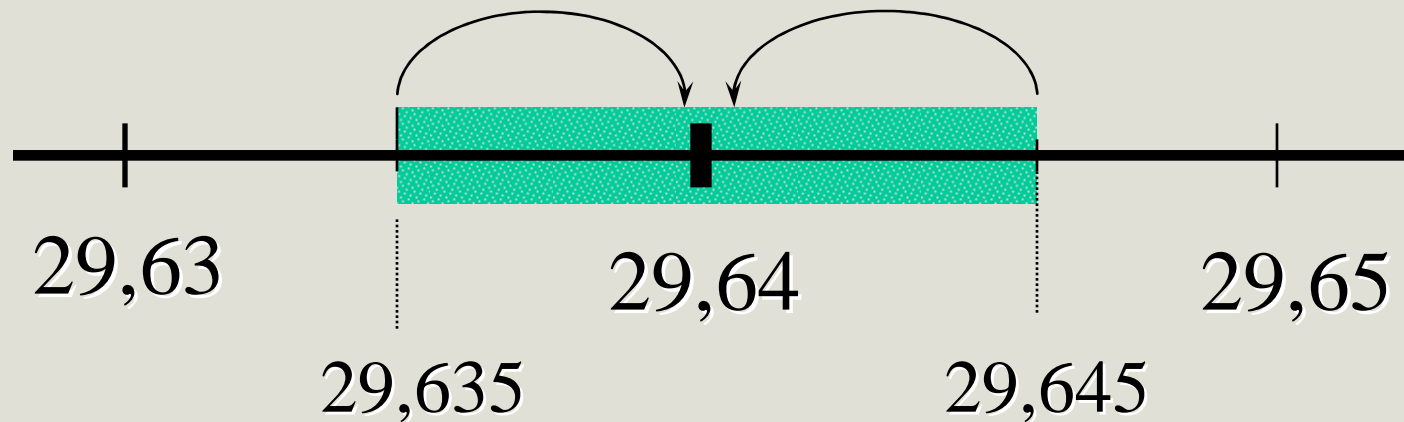
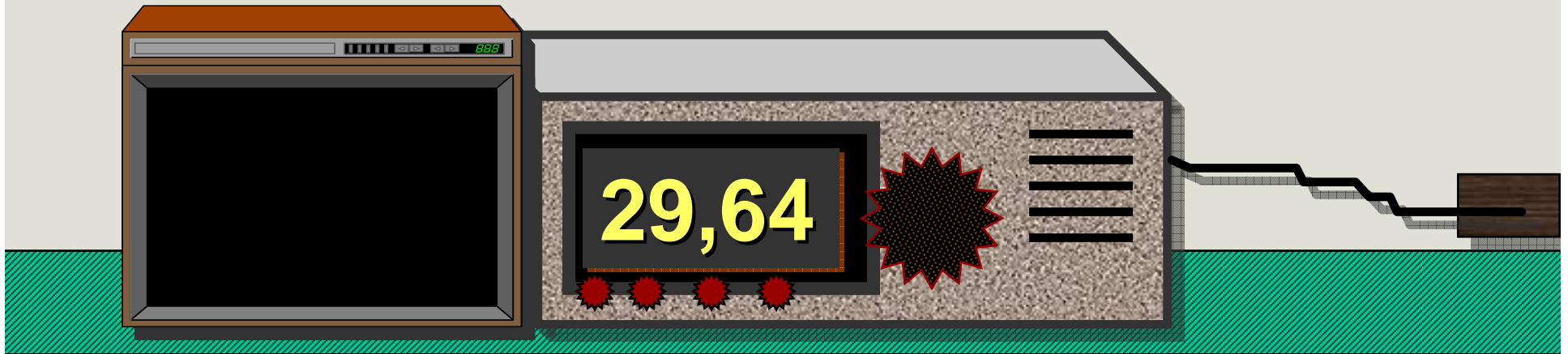
Fuentes de incertidumbre en mediciones químicas (II)



- Condiciones de medición
- Efectos o interferencias de la muestra o de la matriz
- Efectos computacionales / resolución
- Corrección de blancos
- Efectos del operador
- Repetibilidad



Resolución de un equipo digital:



Todos los valores del intervalo 29,635 a 29,645 son redondeados a 29,64

INFORMACION PARA LA EVALUACION DE TIPO B:

- **Conocimientos sobre instrumentos y demás elementos de la medicion**
- **Mediciones previas**
- **Documentación (certificados, especificaciones de fabricantes, tablas y referencias)**

DISTRIBUCIONES:

- NORMAL**(por ej. certificados de calibración)
- RECTANGULAR** (por ej. declaraciones de manuales)

INCERTIDUMBRES SIMPLES DE TIPO B

Fuente de incertidumbre asociada con la falta de exactitud de un instrumento verificado. La incertidumbre se obtiene de su exactitud especificada (máximo error declarado), asumiendo distribución rectangular Si en la especificación de un instrumento leemos, por ej:

ACCURACY: 1% o ACCURACY: ±1%

lo interpretamos como el máximo error posible y asumimos distribución rectangular.

Por lo tanto:

$$u = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0,58\%$$

INCERTIDUMBRES SIMPLES DE TIPO B

Fuente de incertidumbre asociada con la falta de exactitud de un instrumento calibrado. La incertidumbre se obtiene del certificado de calibración (incertidumbre de la calibración). Si en un certificado leemos:

Incetidumbre: (\pm)1% (k=2)

asumimos distribución normal.

Por lo tanto:

$$u = \frac{1\%}{2} = 0,5\%$$

COMBINACIÓN DE INCERTIDUMBRES

Fórmula general:

$$y = f(x_1, \dots, x_k);$$

$$u(y) = \sqrt{\sum_i c_i^2 \cdot u^2(x_i)}$$

donde

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

son llamados
coeficientes
de sensibilidad

COMBINACIÓN DE INCERTIDUMBRES

Caso aditivo:

$$y = x_1 \pm \dots \pm x_k ;$$

$$u(y) = \sqrt{\sum_i u^2(x_i)}$$

COMBINACIÓN DE INCERTIDUMBRES

Caso multiplicativo:

$$y = \frac{X_1 * \dots * X_k}{X_{k+1} * \dots * X_m} ;$$

$$ur(y) = \sqrt{\sum_i ur^2(x_i)}$$

donde $ur(x) = u(x)/x$ son las incertidumbres relativas

INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

donde:

$$U = \pm k \cdot u_c$$

$$k = t_{v-eff, 95\%}$$

y, por la fórmula
de Welch-Satterthwaite

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum u_i^4 / v_i}$$

INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

$$U = \pm k \cdot u_c$$

Casos especiales:

- $k = 2$ si la distribución del resultado de la medición puede ser considerada normal (tipo B predominante)
- k proviene de la tabla de Student si los componentes de tipo A son predominantes
- en el caso anterior, si los componentes de tipo A han sido evaluados en base a una cantidad grande de repeticiones ($n > 10$) entonces $k \gg 2$
- si $u_A < u_C/2$, y al mismo tiempo $n \gg 2$, entonces $k \gg 2$

Ejemplos

Determinar la incertidumbre u_v en la transferencia de un volumen de 25 ml de una solución usando una pipeta aforada



1. Componentes considerados:

- Incertidumbre de la pipeta u_p
- Repetibilidad del enrase u_{rep}
- Efecto de la temperatura u_T

Modelo asociado a la medición

$$V = 25\text{ml} + DR + \Delta P + 25\text{ml} \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

- V es el volumen transferido u_V
- DR es el desvío de repetibilidad u_{rep}
- DP es el error de la pipeta u_p
- α es el coeficiente de dilatación
- DT es la variación térmica u_T

Modelo asociado a la medición

$$V = 25\text{ml} + DR + DP + 25\text{ml} \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

$$u_V^2 = u_{\text{rep}}^2 + u_p^2 + u_T^2$$

2.a. Según el certificado del fabricante:

*$\pm 0,03$ ml del volumen interno de la pipeta
("error máximo de la pipeta")*

Esto significa una incertidumbre estándar

$$u_p = 0,03\text{ml} / \sqrt{3} = 0,018\text{ml}$$

**2.b. 12 mediciones repetidas
dieron una desviación standard de:**

$$***u_{rep} = 0,009 \text{ ml}***$$

**este valor caracteriza la precisión
(repetibilidad) del enrase**

2.c. Efecto de la temperatura en la dilatación del agua:

La determinación es realizada en un ambiente dónde sólo se puede asegurar una variación de temperatura de:

$$\pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

respecto de la temp. de calibración de la pipeta.

El coeficiente de expansión es

$$2,1 * 10^{-4} / ^\circ\text{C} .$$

Entonces:

$$\begin{aligned} u_T &= \frac{3^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} \cdot 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 25 \text{ ml} = \\ &= 0,009 \text{ ml} \end{aligned}$$

3. Combinando la fuentes de incertidumbre, obtenemos:

$$u_c = \sqrt{(0,018 \text{ ml})^2 + (0,009 \text{ ml})^2 + (0,009 \text{ ml})^2}$$

$$u_c = 0,022 \text{ ml} \approx 0,02 \text{ ml}$$

4. Incertidumbre expandida:

El volumen transferido resulta :

$$V=(25,00 \pm 0,04) \text{ ml}$$

(intervalo 2s, o del 95% de probabilidad bajo distribución normal)

Balance de incertidumbres:

Si analizamos la contribución de cada fuente de incertidumbre a la incertidumbre combinada:

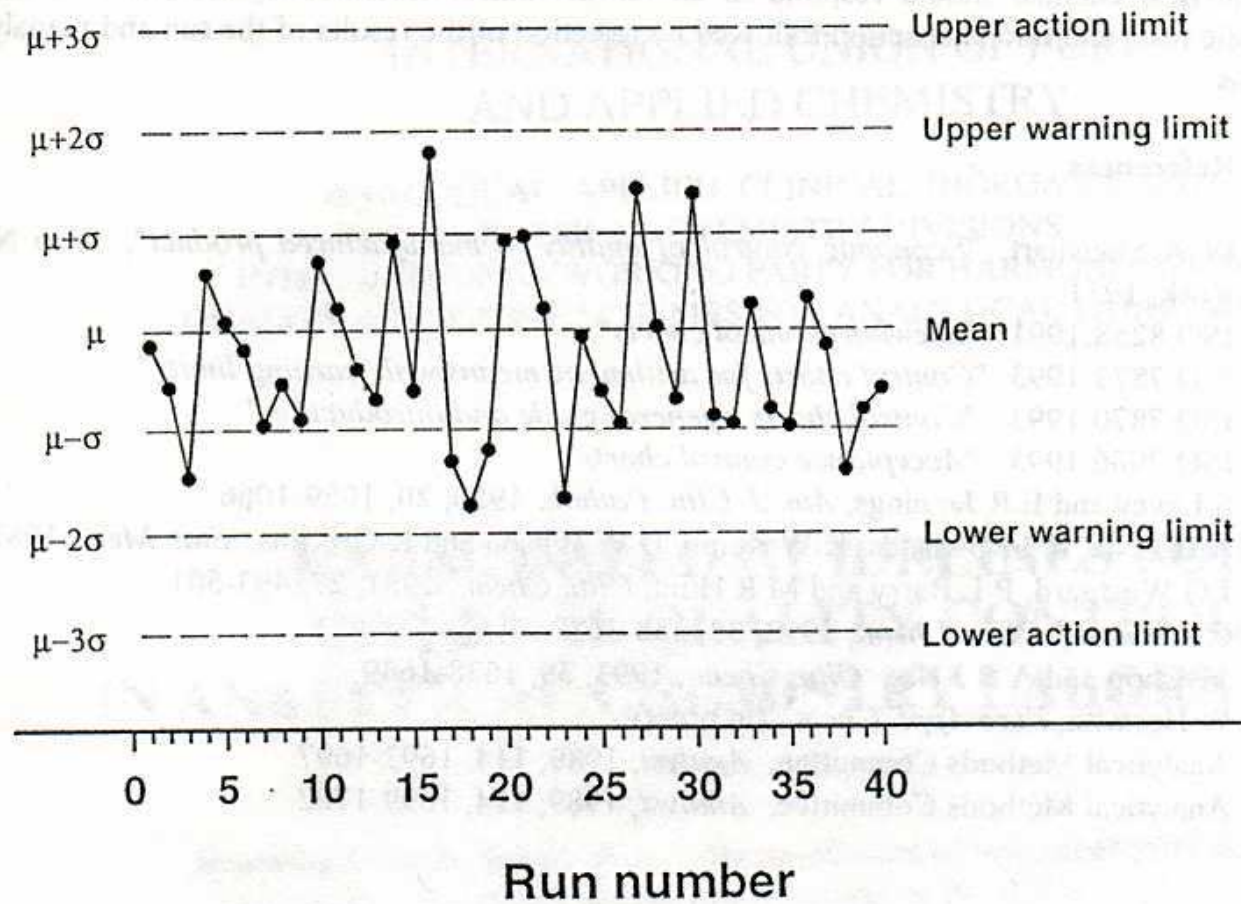
- a. 0,018 ml
- b. 0,009 ml
- c. 0,009 ml

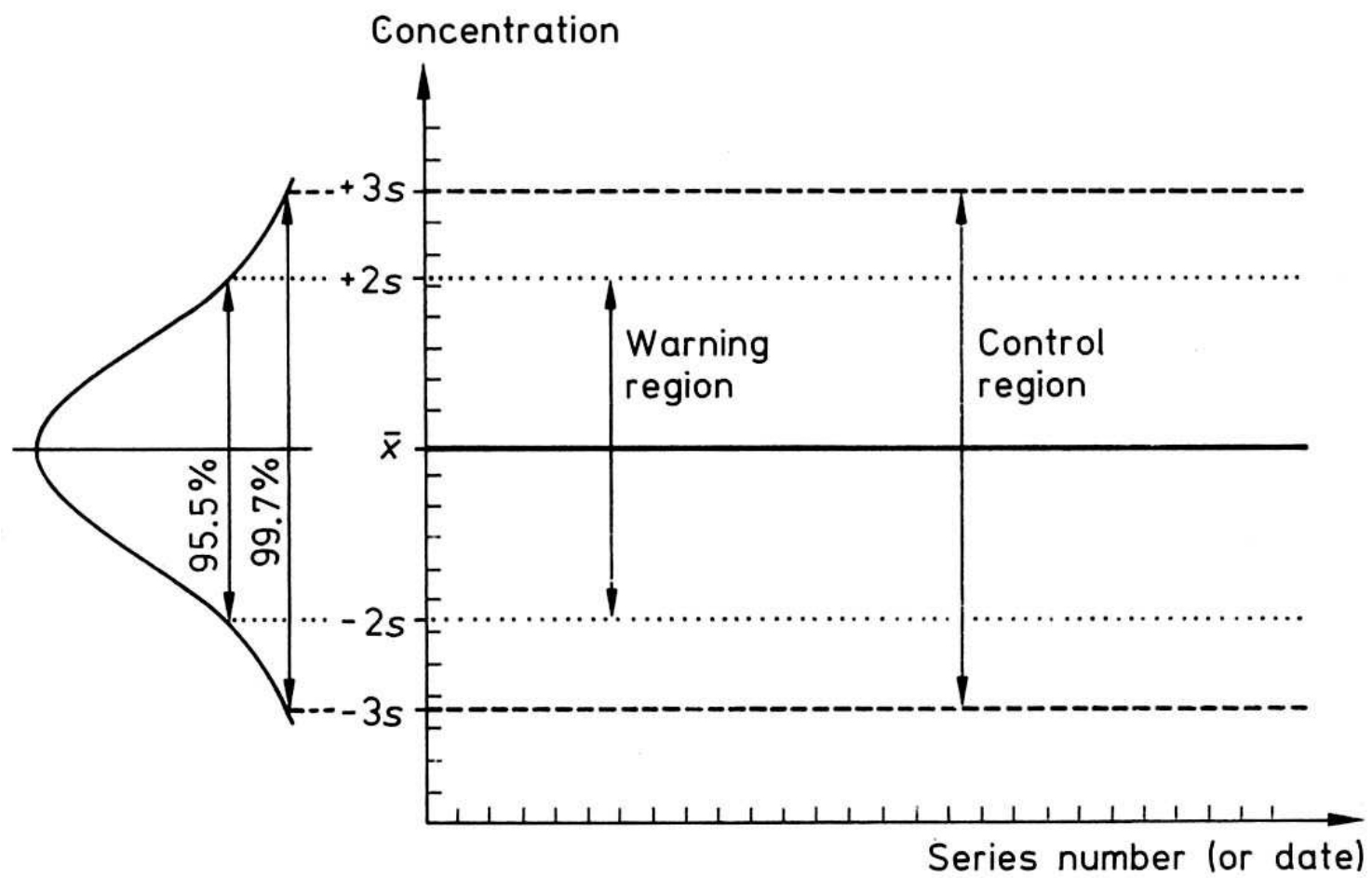
concluimos que la de la pipeta es la mayor, en caso de ser necesario mejorar la medición debemos cambiar o calibrar la pipeta .

Para estimar la reproducibilidad, se utiliza la desviación estándar obtenida de una serie de mediciones realizadas sobre una muestra de control.

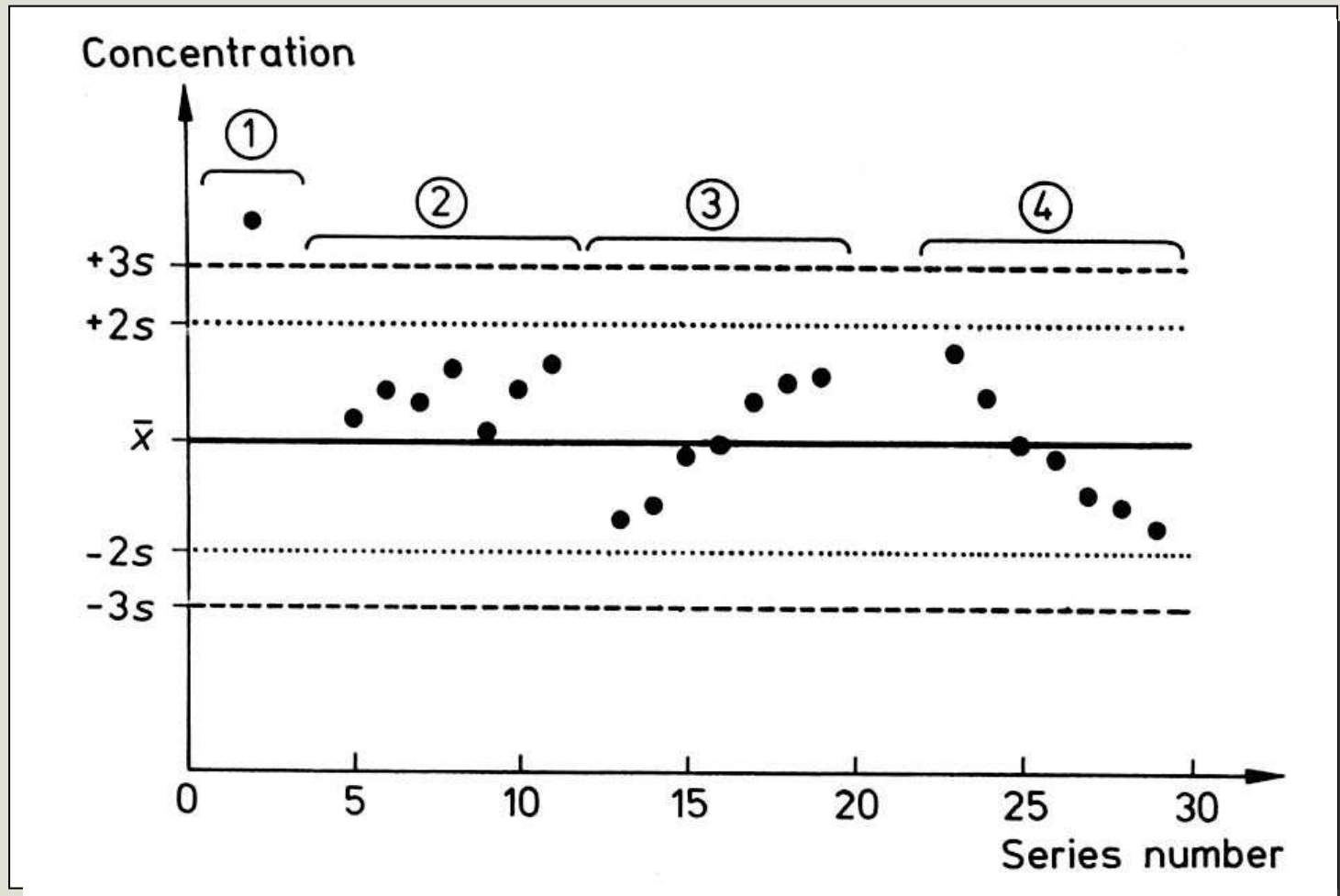
Estas mediciones deben realizarse en condiciones de reproducibilidad: días diferentes, distintos operadores, curvas de calibración y patrones distintos.

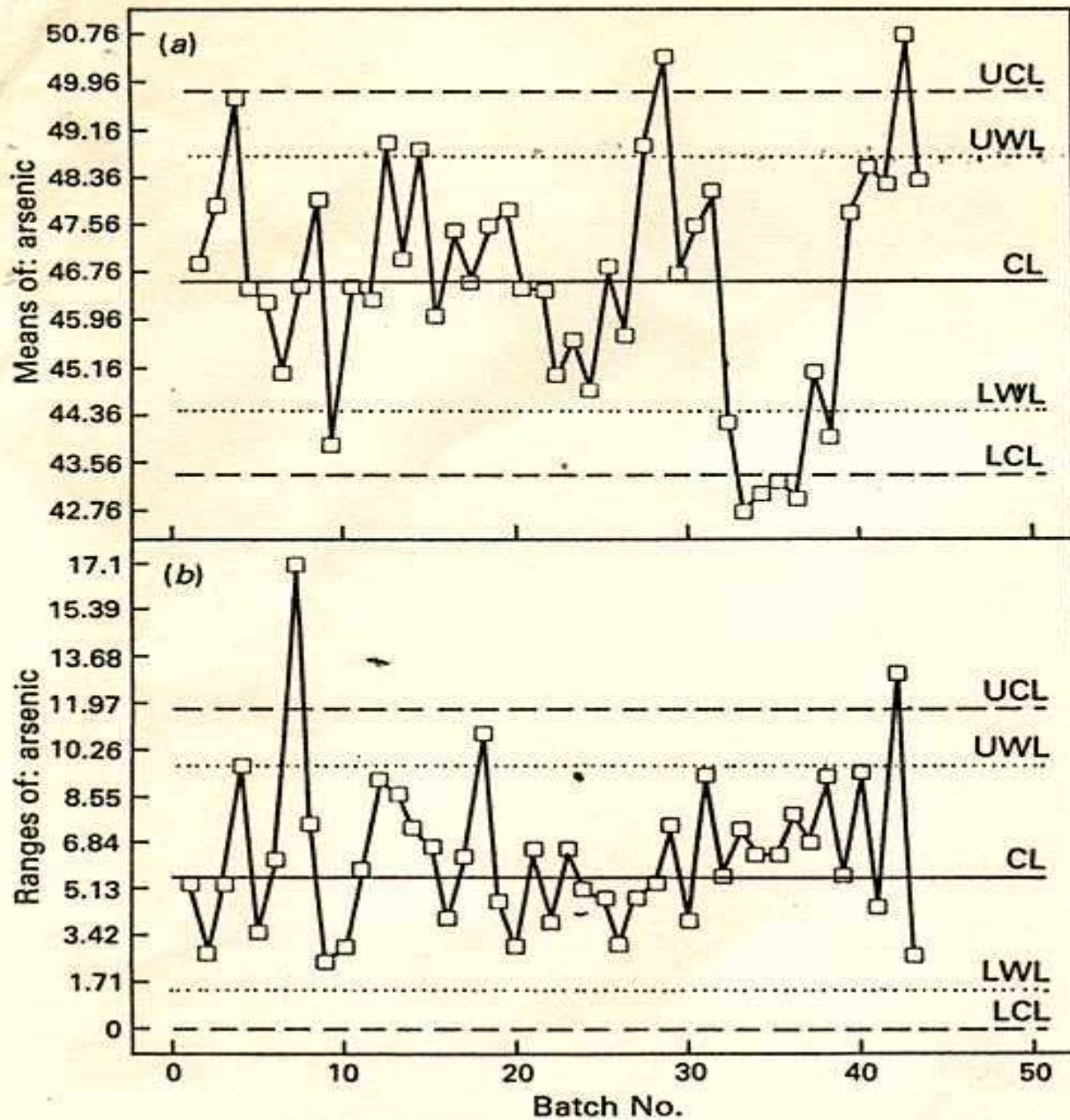
Fig. 1. Results from a system in statistical control





Ejemplos de situaciones fuera de control

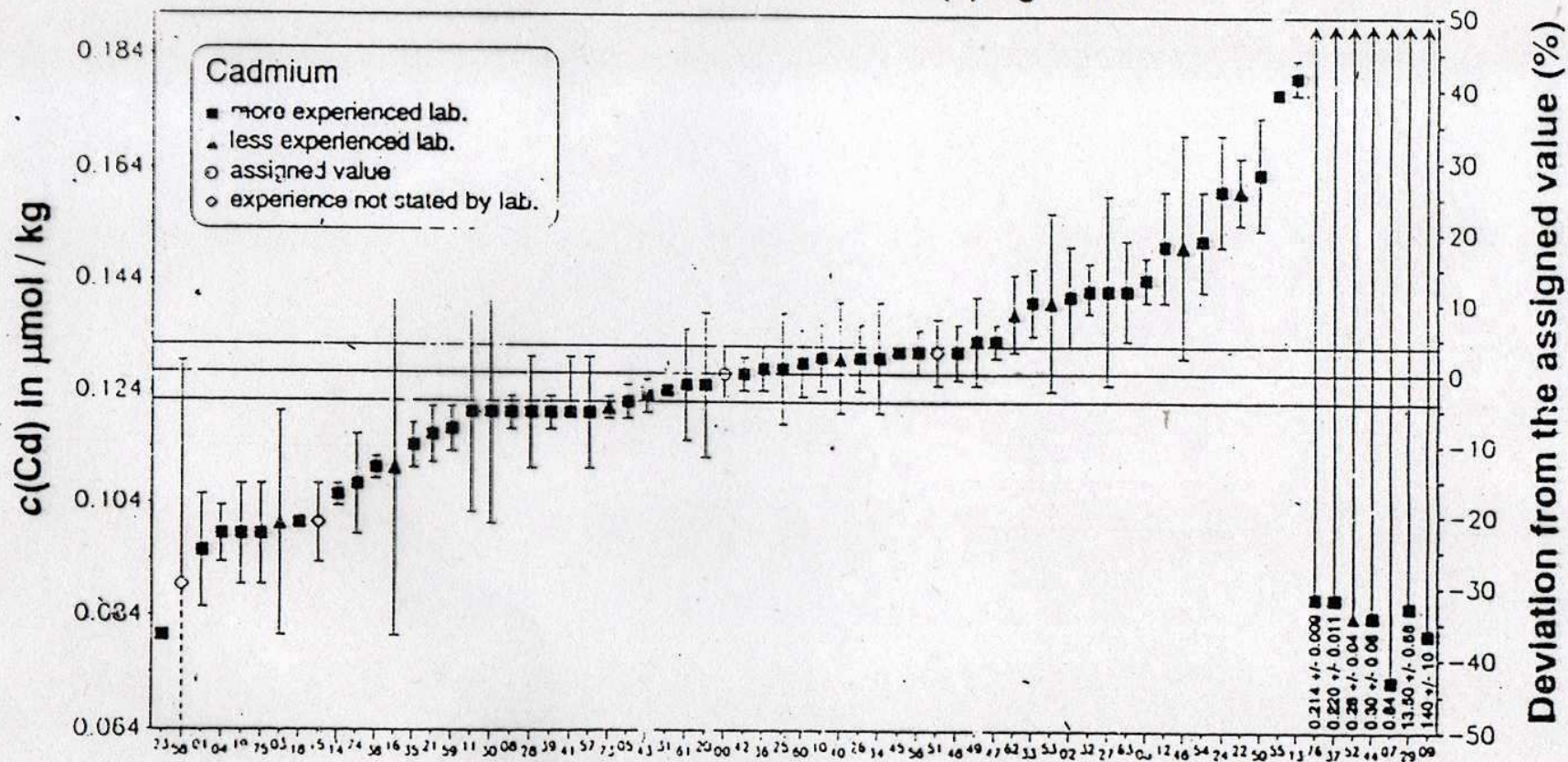




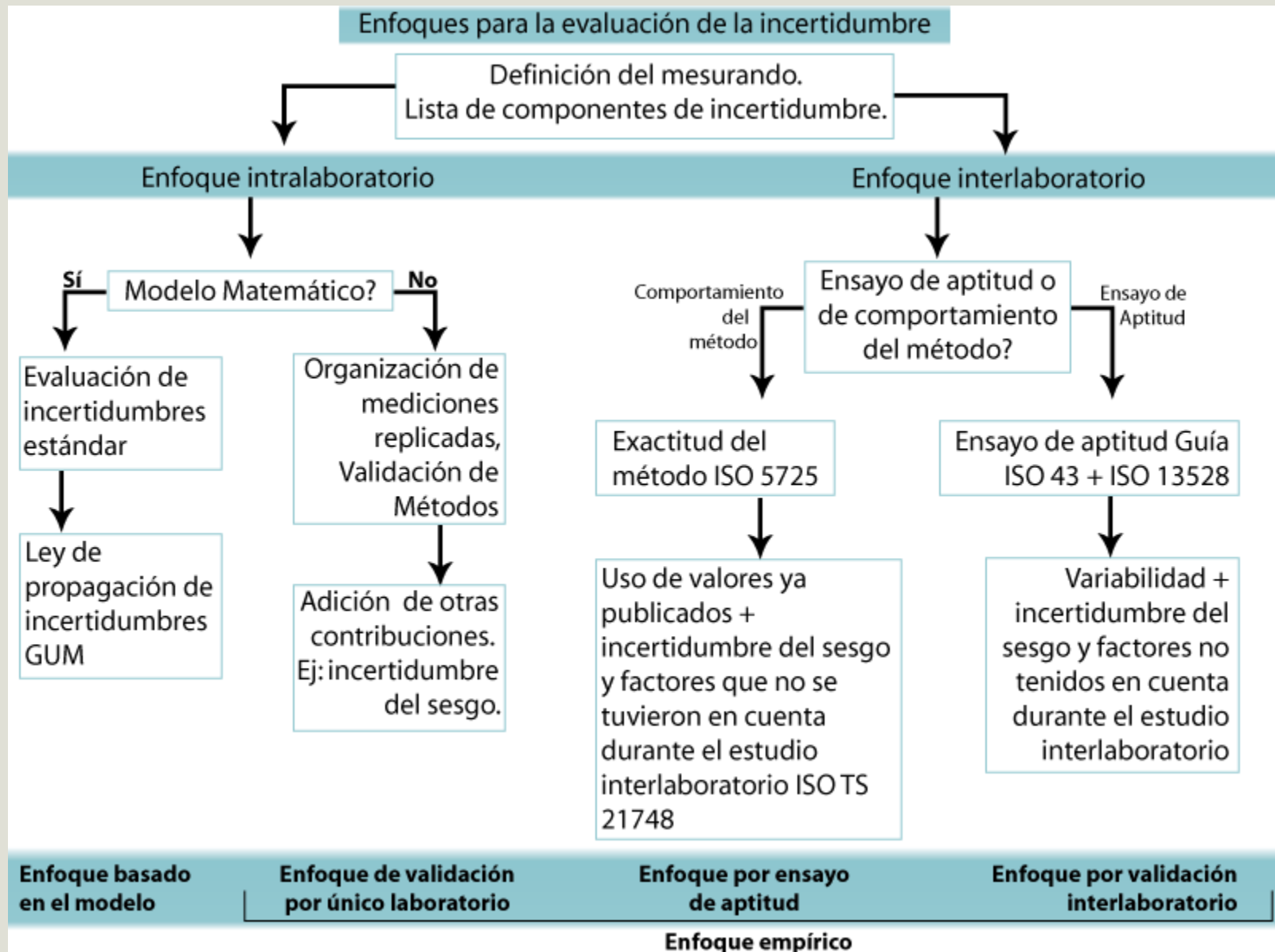
IMEP-3: Trace Elements in Natural Water B

Assigned value: 0.127(5) $\mu\text{mol} / \text{kg}$

14.3(5) ng / ml



Code number of 66 laboratories arranged by ascending values



Resumen del proceso de estimación de incertidumbres



→ Estimar \bar{R}_m y $u(\bar{R}_m)$ usando un material de referencia certificado.

→ Calcular la recuperación promedio \bar{R}_m como sigue:

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{C}_{obs}}{C_{MRC}}$$

→ Donde C_{obs} es el promedio de análisis replicados del **MRC** y C_{MRC} es el valor certificado del **MRC**.

→ La incertidumbre de la recuperación es $u(\bar{R}_m)$

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left(\frac{S_{obs}^2}{n \times \bar{C}_{obs}^2} \right) + \left(\frac{u(C_{MRC})}{C_{MRC}} \right)^2}$$

Donde S_{obs} = desviación estándar de los resultados obtenidos por análisis replicado del **MRC** y n es el número de replicados .

$u(C_{MRC})$ es la incertidumbre estándar del valor certificado para el **MRC**.

Combinación de incertidumbres estándar

Todas las fuentes de incertidumbre son proporcionales a la concentración del mesurando y entonces pueden ser tratadas como una desviación estándar relativa

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

Combinación de Incertidumbres

Caso aditivo:

$$y = x_1 \pm \dots \pm x_k ;$$

$$u(y) = \sqrt{\sum_i u^2(x_i)}$$

Ejemplo: calibración de un termómetro:

$$e = T_x - T_{ref}$$

resolución

repetibilidad

homogeneidad del medio

resolución

repetibilidad

calibración

y la incertidumbre combinada es

$$u(e) =$$

$$\sqrt{u(res - x)^2 + u(rep - x)^2 + \\ + u(res - p)^2 + + u(rep - p)^2 + \\ + u(cal)^2 + u(h)^2}$$

Caso multiplicativo:

$$y = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots}{x_k \cdot x_{k+1} \cdot \dots}$$

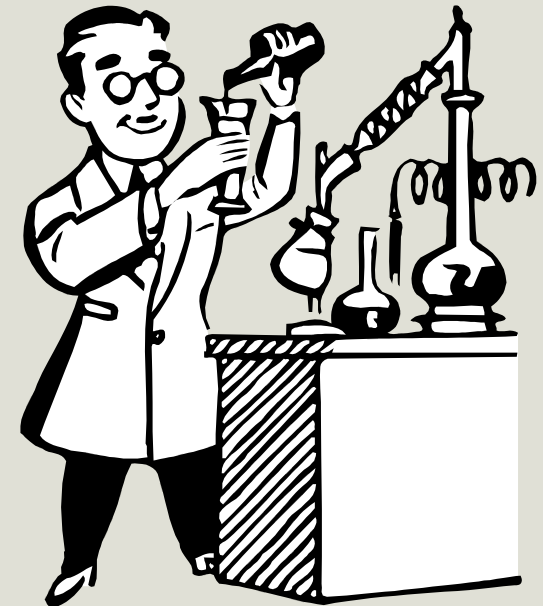
$$ur(y) = \sqrt{ur(x_1)^2 + ur(x_2)^2 + \dots + ur(x_k)^2 + ur(x_{k+1})^2 \dots}$$

donde $ur(x) = u(x)/x$ son las incertidumbres relativas

Ejemplo de caso multiplicativo

Concentración de una dilución

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_1}$$



Y la incertidumbre combinada es:

$$ur(c_1) = \sqrt{ur^2(c_0) + ur^2(V_0) + ur^2(V_1)}$$

$$u(c_1) = c_1 \cdot ur(c_1)$$

*a su vez, cada componente
se puede desagregar!*

Incertidumbre Expandida

$$U = \pm k \cdot u$$

$$k = 2$$

95% de confianza

- **Use of uncertainty information in compliance assessment**

http://www.eurachem.org/guides/Interpretation_with_expanded%20uncertainty_2007_v1.pdf

- **DECISIÓN DE LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS**

(12 de agosto de 2002)

Por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados

http://www.cde.ua.es/dsi/elpdf/l_22120020817es00080036.pdf

• **Comunidad Europea**

Regulación EEC N° 315/93

Directiva 2002/32/EC

http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling_analysis_2004_en.pdf

Antes de establecer cualquier especificación debe tenerse en cuenta que el valor de un parámetro específico:

- Puede depender del método de análisis usado**
- Siempre depende del método de muestreo utilizado para verificar el cumplimiento con las especificaciones.**

Número de cifras significativas:

Es necesario tener en cuenta el n° de *cifras significativas* que especifica cualquier legislación y el n° de cifras significativas usadas cuando se expresa un resultado analítico.

Algunos analistas expresan el resultado con el mismo n° de cifras significativas que la especificación.

Es necesario establecer un criterio uniforme. Ejemplo:

Especificación	Rango donde debe caer un resultado satisfactorio
1	0 a 1,4
1,0	0 a 1,04
1.00	0 a 1,004

Cuando se desarrolla una legislación debe tenerse en cuenta como mínimo:

Las unidades en que debe expresarse un resultado

El n° de cifras significativas que debe contener el informe

La interpretación de un resultado analítico en relación con el límite de la especificación

La exactitud esperada para el método que probablemente se use y por lo tanto evaluar si el n° de cifras significativas expresadas en la legislación es “*realista*”

En caso de alguna acción judicial solo se tomarán acciones si el analista está seguro (más allá de dudas razonables), que el límite ha sido excedido.

La legislación que contiene niveles máximos debe siempre tener en cuenta como deben expresarse e interpretarse los resultados analíticos.

Ensayos cualitativos

En un sentido amplio proveen un declaración de aptitud o una categorización del producto que se analiza.

A partir de los resultados por lo general se toman decisiones.

- Si existe un límite permitido para alguna propiedad de un determinado producto y se lo clasifica como que “pasa” y esta clasificación es incorrecta esto constituye un riesgo.
- Es necesario poder asegurar que los métodos de ensayo producen resultados con bajo riesgo de clasificación incorrecta
- Por lo general se puede dar una indicación de la probabilidad de que una clasificación sea correcta.

- ❖ Los ensayos cualitativos por lo general conducen a aseveraciones como “pasa / no pasa” o “presente / ausente”
- ❖ En estos casos puede suceder que haya “ falsos positivos” o “falsos negativos”

Incertidumbre en ensayos cualitativos

Pueden distinguirse dos situaciones cuando se habla de “proporción de falsos negativos”

- La probabilidad o frecuencia de respuestas negativas cuando la respuesta debiera ser positiva. Es decir, la fracción de “positivos verdaderos” que dan respuestas negativas.
- La frecuencia de respuestas negativas incorrectas en una serie de ensayos, es decir, la fracción de la población de ensayos que dan resultados falsos negativos

Error beta (β)

Probabilidad de que la muestra analizada sea realmente no conforme aunque se haya obtenido una medición conforme (decisión de falso conforme)

Error alfa (α)

Probabilidad de que la muestra analizada sea realmente conforme aunque se haya obtenido una medición no conforme (decisión de falso no conforme)

Límite de decisión ($CC\alpha$)

Límite en el cual y a partir del cual se puede concluir con una probabilidad de error α que una muestra no es conforme

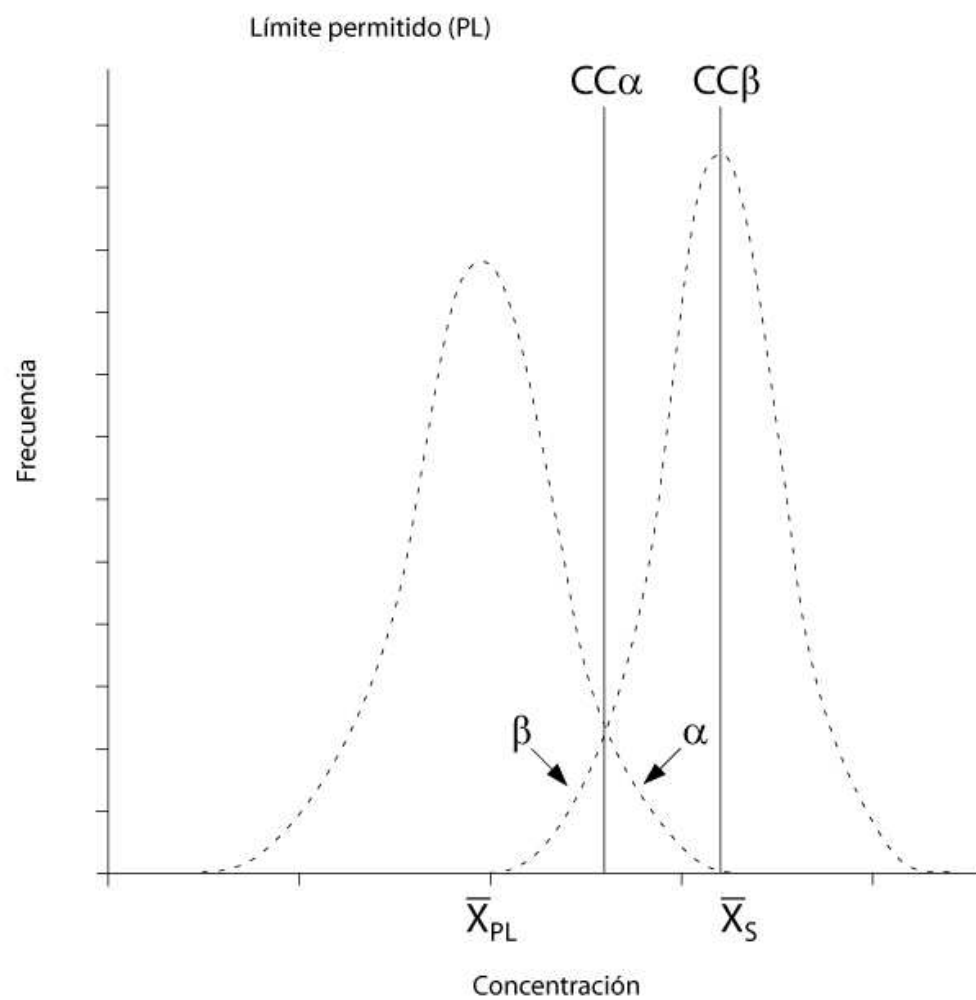
Capacidad de detección ($CC\beta$)

Contenido mínimo de un analito que puede ser detectado, identificado o cuantificado en una muestra, con una probabilidad de error β

En el caso de analitos para los que no se ha establecido un límite permitido, la capacidad de detección es la concentración mínima en la que un método puede detectar muestras que contengan ese analito con una certeza estadística de $1-\beta$.

En el caso que se haya establecido un límite permitido, la capacidad de detección es la concentración en la que un método puede detectar límites de concentración permitido con una certeza estadística de $1-\beta$

Sustancias para las que se ha establecido un límite permitido



En una medición analítica existe un umbral de concentraciones por debajo del cual la identificación positiva se hace no confiable:

Concentración $\mu\text{g g}^{-1}$	No. de replicados	resultados positivos/negativos
200	10	10/1
100	10	10/1
75	10	5/5
50	10	1/9
25	10	0/10

El conocimiento de la incertidumbre de los resultados de una medición es esencial para la interpretación de los resultados.

- Si no hay una declaración cuantitativa de la incertidumbre es imposible decidir :**
- Si las diferencias observadas entre resultados refleja algo más que una variabilidad experimental**
- Si las muestras cumplen o no con leyes que están basadas en límites.**

Decisiones incorrectas tomadas sobre esta base pueden resultar en innecesarios gastos en la industria, aplicación incorrecta de una ley o consecuencias adversas en la salud de la sociedad.

Frasco	pH	promedio	s
1	6,25	6,25	0,01
2	6,25		
3	6,26		

Especificación: entre 5,0 y 7,5