



---

## ANEXO 6.2

# ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

---

## **CONTENIDO**

- 1. OBJETO**
- 2. ALCANCE**
- 3. DEFINICIONES Y ABREVIATURAS**
- 4. DESARROLLO**
- 5. DOCUMENTOS DE REFERENCIA**
- 6. RESPONSABILIDADES**
- 7. REGISTROS**
- 8. ANEXOS**

---

<b>Autor</b>	SERRA, FRANCISCO JAVIER
<b>Revisor/es</b>	NICORA, LUIS ERNESTO
<b>Autorizador/es</b>	MUSICCO, JUAN DOMINGO

---



## ANEXO 6.2

# ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

## **1. OBJETO**

Establecer un procedimiento para la determinación de la incertidumbre en las mediciones del Laboratorio de CILP.

## **2. ALCANCE**

El método se aplica a la determinación de la incertidumbre en las mediciones que se realizan en el laboratorio de control de calidad de CILP.

Nota: la incertidumbre calculada por el laboratorio utilizando el presente procedimiento será informada al cliente cuando este lo solicite o cuando el laboratorio interprete que es necesario darla a conocer para una correcta interpretación de los resultados emitidos.

## **3. DEFINICIONES Y ABREVIATURAS**

CILP: Complejo Industrial La Plata

## **4. DESARROLLO**

### **4.1 CUANTIFICACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE RESULTADOS**

En el Laboratorio se emplean dos tipos de metodología para el cálculo de incertidumbre típica en sus métodos.

La elección de uno u otro se adoptará para cada técnica en particular según se considere procedente en base a las características operativas de la misma.

Estas dos metodologías son las siguientes:

- a) Tipo A: se basa en la determinación de la incertidumbre del método como un todo. Se calcula empleando un patrón y aplicando la incertidumbre con un intervalo de confianza del 95 %
- b) Tipo B: Se calculan cada una de las incertidumbres que aportan a la determinación de la misma y realizando el cálculo por una propagación de errores.



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

Nota: En algunos casos pueden emplearse estos métodos combinados, lo que será indicado en la técnica.

El registro de los resultados de las evaluaciones, y el tratamiento de estos datos se realiza en la planilla REG-PE-ST 01/065 ANEXO 1 "Planilla de incertidumbre".

**Nota:** En la planilla final donde se informa el dato de Incertidumbre, puede no estar incluido el coeficiente de variación, si la norma asociada no lo solicita.

#### **a) EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE TIPICA**

Esta basada en un análisis estadístico de una serie de mediciones. La incertidumbre de una magnitud de entrada X obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Si X se determina por n mediciones independientes, resultando en valores  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_n$ , el mejor estimador para el valor de x es la media de los resultados individuales:

$$X = X_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad [4.1]$$

La dispersión de los resultados de la medición x para la magnitud de entrada  $x_i$  se expresa por su desviación estándar individual experimental:

$$S(x_i) = \sqrt{\sum \frac{(x_i - X_m)^2}{(n-1)}} \quad [4.2]$$

El estimador de la incertidumbre expandida de la media, se obtiene finalmente

$$I(x_i) = S(x_i) * t \quad [4.3]$$



## ANEXO 6.2

### **GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio**

Esta es la ecuación final para la determinación de la Incertidumbre tipo A que se emplea en el Laboratorio. Para la misma se corren n veces una muestra o patrón y se calcula la t de Student para un intervalo de confianza del 95 %.

**Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) de los  $x_i$  no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para mediciones realizadas en diferentes días por distintos analistas, etc. (esto es, la medición esta bajo control estadístico).**

No se puede dar una recomendación general para el número ideal de repeticiones n, ya que este depende de las condiciones y de cada medición específica. Hay que considerar que:

- \* En pocos casos se recomienda que n sea mayor que 10 (solo para instrumentos, patrones, o calibraciones de alta exactitud).
- \* Para estimar el impacto que tiene n en la incertidumbre expandida hay que estimar su influencia en el número de grados efectivos de libertad.

Otras fuentes de incertidumbre que se evalúan con este método son la reproducibilidad, y las obtenidas al hacer una regresión lineal.

#### **a.1- Regresión lineal**

En muchos de los métodos de ensayo de Laboratorio se emplean rectas de calibración para la obtención del resultado en función de un determinado parámetro, caso típico es la medida de Concentraciones mediante Métodos Ópticos como la espectrofotometría, donde se obtiene una relación del tipo

$$A = m * C + a \quad [4.4]$$

Donde A es la absorbancia o cualquier parámetro que se mida y C es la concentración que se desea determinar.

**En este caso para el cálculo de m (pendiente) y a (ordenada al origen) se emplea el método de cuadrados mínimos donde se emplean patrones de concentración conocida ( $x_i$ ) y se miden las Absorbancias o el parámetro medido  $y_i$ .**

$$y_i = m * x_i + a \quad [4.5]$$



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

Los valores de  $m$  y  $a$  serán

$$m = \frac{\sum (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{\sum (x_i - \bar{X})^2} \quad [4.6]$$

$$a = \frac{\sum y_i - m \sum x_i}{n} \quad [4.7]$$

La dispersión en la pendiente y la ordenada  $S_m$  y  $S_a$  serán

$$S_m = \frac{S_{x/y}}{[\sum (x_i - \bar{X})^2]^{1/2}} \quad [4.8]$$

$$S_a = S_{x/y} \{ \sum x_i^2 / n \sum (x_i - \bar{X})^2 \}^{1/2} \quad [4.9]$$

$$\text{donde: } S_{x/y} = [\sum (y_i - \hat{y})^2 / (n-2)]^{1/2}$$

$$\text{donde: } \hat{y} \text{ es el valor arrojado por la curva de regresión calculada} \quad [4.10]$$

#### **a.1.1- Incertidumbre en la medida de la concentración.**

Cuando se emplea la recta de regresión para el cálculo de un valor de  $x$  (por ejemplo concentración de una muestra) la dispersión en la misma se calcula por la siguiente ecuación

$$S_{x_0} = S_{x/y} / m \{ 1 + 1/n + (y_0 - \bar{Y})^2 / [m^2 \sum (x_i - \bar{X})^2] \}^{1/2} \quad [4.11]$$

Si se realizan  $j$  medidas de  $y_0$  entonces la ecuación anterior se transforma en

$$S_{x_0} = S_{x/y} / m \{ 1/j + 1/n + (y_0 - \bar{Y})^2 / [m^2 \sum (x_i - \bar{X})^2] \}^{1/2} \quad [4.12]$$

**Nota: En este desarrollo la incertidumbre en la concentración de los patrones se considera despreciable respecto a los valores en las**



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

mediciones.

#### **b) EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIDUMBRE TIPICA**

Estas fuentes de incertidumbres son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Esta última puede provenir, por ejemplo, de:

- \* Certificados de calibración.
- \* Manuales del instrumento de medición, especificaciones del mismo.
- \* **Normas o literatura.**
- \* Valores de mediciones anteriores.
- \* Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere ese valor.

#### **b.1 Las distribuciones que aparecen más frecuentemente (hay otras) son:**

- i) normal
- ii) rectangular
- iii) triangular

##### **i) Normal**

Los resultados de una medición repetida afectada por una o más magnitudes de influencia, que varían aleatoriamente, siguen en buena aproximación una distribución normal. También la dispersión observada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal.

En este caso, los resultados de la misma ya representan el desvío estándar.  $S(x_i)$  se puede estimar a partir de la Ecuación 4.2.

##### **ii) Rectangular**

En este tipo de distribución cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, o sea la función de densidad de probabilidad es constante en ese intervalo.

Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital o la información técnica sobre tolerancias de un instrumento. En general, cuando exclusivamente hay conocimiento de los límites superior ( $a+$ ) e inferior ( $a-$ )



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

del intervalo de variabilidad de la magnitud de entrada, lo más conservador es suponer una distribución rectangular.  
La dispersión en este caso es

$$R \text{ (rectang)} = \frac{(a)}{\sqrt{3}} \quad [4.13]$$

dónde (a) es el semiancho del intervalo [(a+) - (a-)] .

En los casos que no se conozca la distribución de los datos se tomara como si fuera una distribución rectangular

#### **iii) triangular**

En este caso la información acerca de la distribución de la magnitud de entrada X es menos conocida que para una distribución Rectangular, aunque los valores más cercanos a la Media Aritmética son más probables que los valores límites. Se puede estimar a partir de un rango máximo (a-,a+) con una distribución simétrica.

$$R \text{ (triangular)} = \frac{(a)}{\sqrt{6}}$$

Su empleo es posible en la estimación de la incertidumbre cuando se utiliza material volumétrico

#### **b.2) Incertidumbre típica combinada**

El resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes es el desvío estándar combinado  $S_c(y)$ , el cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurando y.

La contribución  $S_i(y)$  de cada fuente a la incertidumbre combinada depende del desvío estándar  $S(x_i)$  de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mensurando.

Es posible encontrar que una pequeña variación de alguna de las magnitudes



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

de influencia tenga un impacto importante en el mensurando, y viceversa.

Se determina  $S_i(y)$  por el producto de  $S(x_i)$  y su coeficiente de sensibilidad  $c_i$  (o factor de Sensibilidad) :

$$S_i(y) = c_i \cdot S(x_i) \quad [4.14]$$

**El coeficiente de sensibilidad describe, que tan sensible es el mensurando o magnitud de salida, con respecto a variaciones de la magnitud de entrada correspondiente.**

Existen distintas formas de calcularlo: si el modelo matemático para el mensurando

$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  describe la influencia de la magnitud de entrada  $x_i$  suficientemente bien mediante una relación funcional, se calcula por la derivada parcial de  $f$  con respecto a  $x_i$ .

Si tal relación no es posible se determina el  $c_i$  por una estimación del impacto de una variación de  $x_i$  en  $y$  (vía mediciones, tablas, o graficas), manteniendo constantes todas las demás magnitudes de entrada.

Finalmente:

a) para el caso de magnitudes de entrada no correlacionadas, la incertidumbre combinada  $l_c(y)$  se calcula por la suma geométrica de las contribuciones particulares:

$$Sc^2(y) = \sum S_i^2(y) \quad [4.15]$$

Considerando [4.14] :

$$Sc(y) = \sqrt{\sum (c_i \cdot S(x_i))^2} \quad [4.16]$$

ley de propagación de las desviaciones o dispersiones

b) para el caso magnitudes de entrada correlacionadas:

$$Sc^2 = \sum_{i=1}^n c_i^2 * \left( \sum_{j=1}^m S_{j(x_i)}^2 \right) \quad [4.17]$$





## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

donde  $S_j(x_i)$  = incertidumbre estándar de la fuente n° j de las m fuentes.

c) Calculo de incertidumbres relativas combinadas

$$\text{donde } S_{\text{rel}}^2(y) = \sum S_{\text{rel}}^2(x_i)$$
$$S_{\text{rel}} = S(x_i) / x_i$$

#### **4.2.- EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS EMPLEANDO LA INCERTIDUMBRE.**

La forma de expresar la incertidumbre como parte de los resultados de la medición depende del acuerdo realizado con el usuario. A veces se comunica simplemente como la incertidumbre estándar combinada, en otras ocasiones como la incertidumbre media, algunos casos requieren que se exprese en términos de un nivel de confianza dado, etc.

En cualquier caso, es indispensable comunicar sin ambigüedades la manera en la que la incertidumbre esta expresada.

La incertidumbre estándar combinada  $I_c$  representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando que contiene el valor verdadero con una probabilidad  $p$  de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal.

Generalmente se desea una probabilidad mayor, lo que se obtiene expandiendo el intervalo de incertidumbre por un factor  $k$ , llamado factor de cobertura. El resultado se llama Incertidumbre expandida  $I_{\text{exp}}$ .

$$I_{\text{exp}} = k \cdot S_c \quad [4.18]$$

La incertidumbre expandida indica entonces un intervalo que representa una fracción  $p$  de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de  $p$  es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal



## ANEXO 6.2

### ***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

que corresponda a un factor de cobertura como un número entero de desviaciones estándar en una distribución normal.

Por ejemplo, en una distribución normal,  $k = 1$  corresponde a  $p = 68.27\%$ ,  $k = 2$  a  $p = 95.45\%$ .

(en una distribución rectangular  $p = 57.7\%$  si  $k = 1$ ).

Este modo de cálculo de la incertidumbre tipo b es la adoptada por el Laboratorio del CILP, en el caso de las tipo A se recurre a la tabla de student, por ser esta última distribución la que mejor refleja las limitaciones de información disponible para  $n$  "finitos".

Si fuera necesaria (poco probable en un laboratorio de mediciones) una estimación más rigurosa de la incertidumbre expandida se considerarían expresiones un poco más elaboradas, en donde intervendría (por ejemplo) el concepto de número de grados de libertad efectivo. [muy común en un laboratorio de calibraciones].

## **5. DOCUMENTOS DE REFERENCIA**

- 1.-Estadística para Química Analítica, Miller y Miller Ed Addison-Wesley
- 2.-Probability and statistics for Engineering and the Sciences, J. Devore, Brooks/Cole.
- 3.-Guía para estimar la incertidumbre de la medición, W Schmidt y R Lazos Martinez (Centro de Metrología), Mejico, 2002

.

.

## **6. RESPONSABILIDADES**

La responsabilidad de la aplicación del presente documento recae sobre el responsable de Asistencia Técnica

## **7. REGISTROS**



---

**ANEXO 6.2**

***GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio***

---

Planilla de Incertidumbre: Según documento CILP-RC\_\_-14 Registros de calidad del Laboratorio

**8. ANEXOS**

Anexo Especial 1: Planilla de Incertidumbre.