

## **NOTA IMPORTANTE:**

La entidad sólo puede hacer uso de esta norma para si misma, por lo que este documento NO puede ser reproducido, ni almacenado, ni transmitido, en forma electrónica, fotocopia, grabación o cualquier otra tecnología, fuera de su propio marco.

**ININ/ Oficina Nacional de Normalización**

## CONTENIDO DE LOS CERTIFICADOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA

Contents of certificates of  
reference materials

---

Descriptores: Material de referencia; certificación;  
documentos; lista de contenido

1. Edición

1998

ICS: 03.120.20

REPRODUCCION PROHIBIDA

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de La Habana. Te-  
léf.: 30-0835 Fax: (537) 33-8048 E-mail: ncnorma@ceniai.inf.cu



## Prefacio

La Oficina Nacional de Normalización (NC), es el Organismo Nacional de Normalización de la República de Cuba que representa al país ante las Organizaciones Internacionales y Regionales de Normalización.

La preparación de las Normas Cubanas se realiza generalmente a través de los Comités Técnicos de Normalización. La aprobación de las Normas Cubanas es competencia de la Oficina Nacional de Normalización y se basa en evidencias de consenso.

Esta norma:

- Ha sido elaborada por la Oficina Nacional de Normalización.
- Esta norma es idéntica a la ISO Guía 31 “**Contenido de los certificados de los materiales de referencia**”. Primera edición 1981.
- Sustituye a la NC-ISO GUIA 31:1994.
- Consta de 1 Anexo (Informativo).
- Las Organizaciones Internacionales que se indican en la “Introducción” y que han colaborado con el Comité ISO/REMCO en la elaboración de esta Guía, son las siguientes:

EEC	Comunidad Económica Europea (CEE)
IAEA	Agencia Internacional de Energía Atómica (AIEA)
OIML	Organización Internacional de Metrología Legal (OIML)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)
WHO	Organización Mundial de la Salud (OMS)

Las referencias normativas que aparecen en el texto con respecto a la norma ISO se sustituyen por las relativas a las normas cubanas que correspondan con dichas normas, en los casos en que estas existan.

© **NC, 1998**

**Todos los derechos reservados, a menos que se especifique, ninguna parte de esta publicación podrá ser reproducida o utilizada por alguna forma o medios electrónicos o mecánicos, incluyendo las fotocopias o microfilmes, sin el permiso previo escrito de:**

**Oficina Nacional de Normalización (NC).**

**Calle E No. 261 Ciudad de La Habana, Habana 3. Cuba.**

**Impreso en Cuba**

## Introducción

Este documento es el resultado de la colaboración del Comité de la ISO sobre materiales de referencia (REMCO) con las siguientes organizaciones internacionales: EEC, IAEA, OIML, IUPAC y WHO. El primer proyecto fue preparado por Mr. T.W. Steele del "Instituto Nacional de Metalurgia (SABS)".

Aunque la cantidad de información dada en los certificados de materiales de referencia varía considerablemente, esta variación se explica sólo parcialmente debido a la naturaleza variable del material. Así, certificados básicamente del mismo tipo de material expedidos por diferentes productores, varían desde una sencilla declaración del valor de la propiedad certificada hasta un extenso documento con información muy detallada, parte de la cual no siempre es apropiada con relación a la muestra de referencia. Algunos productores no expiden certificados a todos, sino esperan que el usuario busque la información en publicaciones, muchas de las cuales pueden no estar disponibles fácilmente.

Esta diversidad en el carácter de los certificados sucede debido a que la función esencial de un certificado no ha sido siempre bien valorada. La verdadera naturaleza de un certificado puede ser apreciada mejor si el certificado es comparado con otras dos fuentes de información sobre un material de referencia. Estas son la etiqueta y el informe: la primera va fijada normalmente al recipiente de la muestra y el último acompaña al certificado o puede ser obtenido a solicitud.

Usualmente, debido a que el tamaño de la etiqueta está determinado por el tamaño del recipiente al cual ella va fijada, la etiqueta puede contener solamente el resumen de la información acerca del material de referencia y, normalmente, sólo identifica al material de referencia. El informe sobre el material de referencia contiene generalmente toda la información pertinente, incluyendo los detalles sobre el procedimiento de certificación. No obstante, debido a su nivel de detalle, existe evidentemente una necesidad de un segundo documento que pudiera condensar toda la información acerca de la muestra. Este documento es el certificado, el cual puede ser descrito como la sinopsis del informe. Un certificado que se extienda con la intención de que sirva también como un informe, anula su propósito y deja de ser el documento de referencia, conciso y fácil que debe ser.

Tradicionalmente, el certificado ha constado de una o dos páginas como si siempre fuera apropiada la necesidad de un documento breve, sinóptico. Además del deseo de brevedad, existía poca necesidad de un certificado detallado, debido a que la información certificada era tomada como confiable. Excepto hasta una fecha relativamente reciente, los materiales de referencia certificados eran producidos por unas pocas organizaciones especializadas, cuya reputación era tal que sus nombres eran garantía suficiente de la integridad del material de referencia. Con el incremento del número de productores, esta suposición no puede seguir siendo aceptada, debido a que no importa cuan alta sea la reputación de los productores en sus esferas científicas y tecnológicas, esto no es índice de que esa reputación sea necesariamente transferible al material de referencia recién surgido. Paralelamente con el incremento del número de nuevos productores, ha existido una demanda de materiales de referencia de más alta calidad, como consecuencia de una mayor precisión de los equipos de medición y la necesidad de datos más exactos en las disciplinas científicas y tecnológicas. Ilustrando esta tendencia, los productores admiten libremente que sus viejos materiales de referencia pueden no cumplir ya con los requisitos más exigentes de hoy día. Mientras que anteriormente no parecía ser tan importante conocer los límites de incertidumbre de un valor certificado a no ser de alguna manera intuitiva, los usuarios están siendo ahora más críticos con respecto a certificados que no brinden esa información. El usuario necesita no solamente esa información, sino también los detalles del procedimiento de certificación completo. En otras palabras, el valor certificado no sólo debe

ser exacto, sino debe saberse como ha sido determinada la exactitud. Reconociendo esa necesidad, los certificados más recientes de productores con una gran reputación establecida están siendo más detallados y en ocasiones toman el carácter de informe. Por otra parte, tal y como ya se ha mencionado, muchos de los nuevos productores confeccionan informes detallados sin certificados. El certificado está, por tanto, en peligro de perder su carácter sinóptico beneficioso, o en algunas esferas, está en peligro de extinción. Ese eclipse del certificado en sí es desafortunado, y parece surgir del hecho de que la diferencia entre un certificado y un informe sobre el material de referencia no ha sido reconocida claramente.

En resumen, un certificado puede transmitir información sobre un material de referencia del productor al usuario; en esencia esta información es una declaración de los valores propios certificados, su significado y sus límites de confianza<sup>1</sup>. El resto de la información es complementaria con respecto a esta declaración central y tiene dos propósitos: describir la naturaleza general y el uso del material, y garantizar al usuario su integridad. En un certificado bien preparado, la información debe ser presentada de forma tal, que permita al usuario obtener sus propias conclusiones acerca de la integridad del material certificado.

Esta Guía pretende servir de ayuda a los productores para confeccionar certificados claros y concisos, los cuales, a la vez que mantienen el carácter esencial de un certificado, deben ayudar a brindar, de forma sumaria, toda la información requerida por el usuario del material de referencia.

---

<sup>1</sup> El término "incertidumbre" se prefiere a veces en lugar de "límites de confianza" (véase NC ISO Guía 30).

## CONTENIDO DE LOS CERTIFICADOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA

### 1 Alcance y campo de aplicación

En la sección 2 se ofrece una serie de encabezamientos para indicar la información que debe ser brindada en un certificado. Se brinda una explicación bajo cada encabezamiento, conjuntamente con ejemplos donde se considere que sea necesaria una mayor aclaración. En la compilación de esos encabezamientos, el objetivo era cubrir la información requerida de una gama de materiales de referencia tan amplia como fuera posible, tomando en cuenta ejemplos diversos como una celda de punto triple, un patrón para microscopio de aumento, una roca pulverizada y un material biológico. Algunos de los encabezamientos pueden no ser necesarios para un material en particular, pero probablemente estos pueden ser más la excepción que la regla. Los encabezamientos están dados de forma tal que parezcan tener un orden lógico para la presentación de la información, la cual en resumen es la siguiente: los datos generales de la organización de certificación, y del material de referencia [nombre, muestra, número, fecha del certificado, etc. (ver 2.1 a 2.10)]; una descripción del material y su uso previsto (ver 2.11 a 2.16); los valores certificados, sus límites de confianza, y una explicación de esos valores y las técnicas usadas para su medición (ver 2.17 a 2.21); las referencias y los nombres de los analistas y funcionarios de certificación participantes (ver 2.22 a 2.25).

Debe enfatizarse que esta Guía se refiere a los contenidos informativos del certificado y no a su estilo o formato. Por tanto, el orden de los encabezamientos y su redacción pueden ser modificados a conveniencia del material de referencia o a las preferencias del productor.

### 2. Encabezamientos del certificado

#### 2.1 Nombre y dirección de la organización de certificación

Este nombre (dado usualmente en letras prominentes en la parte superior del certificado) puede ser el del órgano u organización que se responsabiliza con la información ofrecida en el certificado. Los laboratorios cooperantes o una organización que solamente haya preparado la muestra, se indican preferentemente en cualquier otro lugar (ver 2.21).

#### 2.2 Título del documento

Debe ser un título específico. Los títulos más comunes son:

*Certificado de análisis de material de referencia certificado*

*Certificado de un material de referencia*

#### 2.3 Status del certificado

Algunos certificados son de carácter provisional y esta condición, cuando sea apropiada, debe ser establecida claramente.

#### 2.4 Nombre del material

Siempre que sea posible, el nombre debe distinguir el tipo de material de referencia. Así, en "celda de punto triple, difenil éter" es preferible a decir solamente "celda de punto triple". El nombre de la roca o del mineral, seguido de su localidad o una característica de su composición ofrece más indi-

vidualidad a los materiales geológicos; por ejemplo, "Sienita (Phalaborwa)" o "Sienita nefelínica". Para muestras metalúrgicas, resulta apropiado dar la concentración de un elemento importante, por ejemplo "Acero al carbono 0,14 %".

## **2.5 Número de la muestra (y número del lote)**

Cada material de referencia debe estar numerado, el número preferiblemente debe ir acompañado por las iniciales de la organización de certificación, por ejemplo "BCS No. 260". Es recomendable la práctica adoptada por el National Bureau of Standards de adicionar al número una letra (*a - z*) para identificar una renovación del material original.

## **2.6 Fecha de certificación**

Además de la fecha original de certificación, pueden ser dadas las fechas de todas las revisiones.

## **2.7 Disponibilidad de otras formas o tamaños del material de referencia**

Esta información requiere ser brindada solamente con relación al material nombrado en el certificado. Así, puede ser suministrada una o más unidades envasadas, tal y como ocurre frecuentemente con las muestras metalúrgicas, un metal o aleación puede estar disponible en forma de virutas o discos.

## **2.8 Origen del material de referencia**

El conocimiento del origen o fuente del material constituyente del material de referencia pudiera ser una provechosa información fundamental para el usuario. Por ejemplo, la ubicación geográfica de una muestra de roca es de especial interés para geólogos y geoquímicos. Por otra parte, el suministrador puede no desear tener la composición de su material identificada, ya que esto pudiera revelar alguna información confidencial de su material comercial.

## **2.9 Suministrador del material de referencia**

El nombre y la dirección de la organización de la cual puede ser obtenido el material de referencia debe ser dado, si la organización de certificación no es el suministrador.

## **2.10 Preparador del material**

La preparación del material puede ser asumida por una organización diferente a la que realizó el ensayo y la certificación. La pulverización de minerales, la fusión y la fundición de metales, la fabricación de productos químicos, y la fabricación del equipamiento, que es una parte integral del material de referencia, son todas partes importantes de la producción de un material de referencia y puede tener una relación vital con la homogeneidad y estabilidad del material. La organización que asume este trabajo debe por tanto ser reconocida.

## **2.11 Descripción del material de referencia**

La descripción general del material debe, en efecto, corresponder a una detallada explicación del nombre del material, por ejemplo, "La celda de punto triple contiene aproximadamente 150 g de fenoxilbenceno altamente purificado y ha sido sellada a vacío". Para un material biológico, parte de la descripción puede ser "El material ha sido preservado con ácido benzoico". Para un material de la

composición, puede ser una descripción de los componentes principales que no aparecen en la tabla de los valores certificados, y para materiales geológicos, puede ser dada la composición mineral.

Una descripción de las propiedades físicas del material resulta también adecuada bajo este encabezamiento.

*Ejemplos:*

- "Este material de referencia es en forma de discos de 31 mm de diámetro y 14 mm de espesor"
- "El material de referencia consta de tres filtros en soportes especiales"
- "El material ha sido pulverizado para pasar por un tamiz de 200 mesh"
- "La muestra de gas se suministra en un cilindro de acero a una presión de 12,4 MN/m<sup>2</sup>".

Los componentes tóxicos o peligrosos (por ejemplo, radioactivos) en el material deben ser mencionados y, si las circunstancias lo requieren, debe ser indicada una advertencia en negritas o letras resaltadas.

## **2.12 Uso esperado**

El propósito para el cual fue creado el material de referencia debe ser, siempre que sea posible, tan claro que no permita confusiones. Por ejemplo, un material de referencia de un mineral puede ser adecuado para métodos de análisis que requieren una masa relativamente grande de submuestra, pero puede ser totalmente no satisfactorio como material de referencia para la técnica electrónica de microensayo.

Los siguientes son ejemplos de enunciados apropiados para este encabezamiento:

- "El material de referencia está destinado para la calibración de la escala de aumento de un microscopio electrónico explorador con una exactitud de 5 %, dentro del rango de 1 000 a 200 000 aumentos"
- "Destinado para la realización de un punto fijo de temperatura en la escala práctica de temperatura y, por tanto, para la calibración de equipos de medición de temperatura"
- "Un material de referencia destinado para lo siguiente:
  - a) para la calibración de instrumentos para determinar la concentración de metales preciosos en muestras de mineral;
  - b) como una muestra de arbitraje para transacciones comerciales;
  - c) para la verificación de métodos analíticos para metales preciosos;
  - d) para la preparación de materiales de referencia secundarios de similar composición."

### 2.13 Instrucciones para la estabilidad, transportación y almacenamiento

Como el material de referencia (y, por tanto, los valores certificados) pueden ser afectados por numerosos factores tales como la temperatura, la luz y la exposición a la atmósfera, debe brindarse una descripción de las condiciones para la transportación, manipulación y almacenamiento que resulten más favorables para la máxima duración de la vida media de la muestra.

Donde sea posible, debe ser establecido el período de validez del material de referencia. Cuando la estabilidad es dudosa, pero conocida con exactitud, debe insertarse como mínimo una información a modo de advertencia como la siguiente:

"Es posible que el envejecimiento del vidrio pueda ocasionar que los filtros varíen la transmitancia en alrededor de 1 % en un período de un año aproximadamente. Las pruebas han demostrado que la muestra es estable por un año en una atmósfera normal de laboratorio (ausencia de luz solar directa y temperaturas entre 10 y 30 °C). El cliente notificará si el deterioro ocurre fuera de ese período de tiempo."

### 2.14 Instrucciones para el uso correcto del material de referencia

Estas instrucciones son a menudo fundamentales, ya que los valores certificados son normalmente aplicables sólo cuando el usuario cumple con las instrucciones a seguir dadas por los analistas de certificación. Los siguientes son ejemplos de esas instrucciones:

- "Secar la muestra a 105 °C durante 2 h antes de su uso"
- "Eliminar la oxidación de la superficie en la muestra por decapado durante 45 a 60 s en una solución de ácido nítrico (densidad relativa 1,4) a 20 °C. Enjuagar con agua destilada y secar en aire caliente aproximadamente a 60 °C "
- "La muestra debe ser manipulada solamente por los bordes, con guantes plásticos"
- "Si la superficie se contamina, la muestra debe ser devuelta al productor para su purificación y recalibración"

Las instrucciones para mezclar y submuestrear tienen su lugar bajo este encabezamiento y también cualquier advertencia, por ejemplo, "los valores de trazas de elementos pueden ser afectados por productos contaminantes de los equipos para pulverizar y mezclar."

Para algunos materiales de referencia, las instrucciones son tan específicas que es preferible emitir las en un anexo al certificado. El enunciado bajo este encabezamiento debe remitir al lector a un anexo del certificado.

El método de medición es a veces parte inseparable del material de referencia. Esto se aplica particularmente a mediciones empíricas de propiedades "tecnológicas" tales como valores de dureza y firmeza del color. Estos métodos específicos deben ser establecidos también en un anexo al certificado.

## 2.15 Método de preparación del material de referencia

Esta información es aplicable a la mayoría de los tipos de materiales de referencia: permite al usuario del material de referencia formarse un juicio sobre el valor de la planificación y el cuidado empleado por el productor, y así juzgar la calidad del material de referencia y, en una medida más limitada, su posible estado de homogeneidad y estabilidad. Aunque el lugar apropiado para esta información es en el informe, es necesario un resumen para el certificado.

Un ejemplo de un enunciado bajo este encabezamiento es el siguiente:

- "Las hojas para esta muestra fueron recogidas a mano y secadas al aire. Las hojas secas fueron molidas en una trituradora para pasarlas por un tamiz de 40 mesh. El material obtenido fue secado a 85 °C, mezclado en una mezcladora, envasado en cilindros de fibra de polietileno y esterilizado "in situ" con una radiación de 49 kGy<sup>2</sup> de un isótopo de cobalto."

## 2.16 Estado de homogeneidad

A pesar del hecho de que un alto grado de homogeneidad es probablemente el criterio más importante de la mayoría de los materiales de referencia, muchos certificados no mencionan el estado de homogeneidad de la muestra. Ciertamente, una breve descripción puede ser dada de los ensayos que fueron realizados para comprobar el grado de homogeneidad y, ya que la homogeneidad es relativa a la masa dada de la muestra, debe ser indicada la masa de submuestra en la cual fue comprobada la homogeneidad.

Existen expresiones matemáticas para el grado de homogeneidad de material pulverizado tales como minerales y rocas, siendo la más conocida la constante de muestra de Ingamells y Switzer<sup>[1]</sup> definida por:

$$K_s = s^2 m$$

donde:

s es la desviación típica relativa en por ciento, para un componente de la muestra (es decir, la incertidumbre del submuestreo);

m es la masa de la submuestra.

La constante de muestreo  $K_s$ , la cual puede ser determinada experimentalmente, es la masa de submuestra necesaria para asegurar un error relativo de submuestreo de 1 % (68 % de nivel de confianza) en una sola determinación.

## 2.17 Valores certificados de las propiedades y sus límites de confianza

La información bajo este encabezamiento debe ser dada en forma tabulada con los límites de confianza o incertidumbre a la derecha del valor de la propiedad. Las notas a los encabezamientos "Valor certificado" y "Límites de confianza" deben orientar al lector hacia secciones diferentes en el cer-

---

<sup>2</sup> 49 kGy = 4,9 Mrad = 49 kJ/kg

tificado (ver 2.20) que brinden información sobre el tratamiento estadístico de los valores de medición usados para el cálculo del valor certificado y sus límites de confianza.

La vía de información sobre el método de medición se da en dependencia de las circunstancias. Si sólo se certifica una propiedad, el número pertinente del encabezamiento (ver 2.21) puede ser situado inmediato al valor para dirigir al lector hacia la sección que brinda una breve descripción del método. Cuando existen varios valores certificados para diferentes propiedades de la muestra, y por tanto varios métodos, pueden ser usadas letras situadas al lado de los valores para remitir al lector a la sección donde se relacionan los métodos de medición. Naturalmente, la tabla debe ir acompañada de una nota al pie indicando que existe una clave bajo el encabezamiento pertinente (ver 2.21).

Un sistema similar (preferiblemente usando números en lugar de letras) puede ser usado si el productor desea identificar el valor certificado con los analistas o laboratorios participantes. (Ver 2.22 para la clave de analistas y laboratorios).

Las notas al pie de la tabla pudieran brindar información sobre el estado del material en el momento de la medición (por ejemplo "valores de la muestra secada a 105 °C hasta masa constante"). Otra información apropiada pudiera incluir la hora y la fecha si el valor es el resultado de una medición de la radioactividad.

Un ejemplo de una presentación tabulada del valor certificado se ofrece a continuación:

Contenido y Fórmula para El informe	Valor certificado <sup>(1)</sup> %	95 % límite de confianza		Método de análisis (letras)	Analistas (números) <sup>(2)</sup>
		Alto	Bajo		
Aluminio, Al	0,73	0,77	0,69	B A	1,2,5 2,3
Cromo, Cr	0,94	0,96	0,92	C D E	2,4,9 5,6,7 2,9,10
Vanadio, V	0,12	0,14	0,10	F	3,6,7

- 1) El significado del valor certificado y los límites de confianza se establecen en la Sección a) (Ver 2.20 de esta Guía).
- 2) Las claves para los métodos de análisis y los analistas se establecen en las Secciones ... y ..., respectivamente (Ver 2.21 y 2.22 de esta Guía).

En casos excepcionales, la información certificada se brinda como un diagrama y no en términos numéricos. Un ejemplo es el certificado para el ácido fólico extendido por la Organización Mundial de la Salud, Centro para la Colaboración Química Internacional de Sustancias de Referencia, en el cual es presentado un registro gráfico de la absorción infrarroja como la información certificada. Este gráfico puede ocupar legítimamente el lugar de la tabla.

Debe hacerse una diferenciación entre los valores certificados y los valores que no pueden ser dados con un alto grado de confianza. Los últimos es mejor darlos bajo un encabezamiento diferente (ver 2.18). Aunque generalmente no existe una definición aceptada, un valor certificado, para los propósitos de esta Guía, es un valor basado en los resultados de dos o más métodos de análisis que concuerdan dentro de límites aceptables o, si solamente puede ser utilizado un método de medición, en las mediciones de más de un investigador independiente.

### **2.18 Valores no certificados**

Los productores pueden obtener valores para componentes o propiedades de un material de referencia que no sean considerados como valores certificados. Esta información acerca del material puede sin embargo ser de importancia para el usuario y debe, por tanto, ser indicada en el certificado, preferiblemente en una segunda tabla con un encabezamiento apropiado, tal como "Valor aproximado", o, si el valor es de un grado aún más bajo de certidumbre, "Magnitudes", a fin de no confundir esos valores con los valores certificados.

### **2.19 Valores obtenidos por laboratorios o métodos individuales**

Los valores certificados son obtenidos frecuentemente como una media (o cualquier otro estimador de tendencia central) de los resultados obtenidos por más de un método de medición por el mismo analista, o por más de un laboratorio participante. El valor de un certificado resultará más valioso si se indican los diferentes resultados utilizados en la estimación del valor certificado (preferiblemente en una tabla aparte, conjuntamente con una identificación de la técnica usada); el usuario puede entonces hacer interpretaciones subjetivas sobre el valor certificado, en dependencia de sus conocimientos de las técnicas de medición.

### **2.20 Estimador y límites de confianza del valor certificado**

El significado y naturaleza del valor certificado debe ser indicado, es decir, el estimador estadístico debe ser nombrado. Por ejemplo, el estimador puede ser la media no ponderada, la mediana, o la moda de varias mediciones. Cuando el estimado es uno más complejo, debe indicarse la expresión matemática, la cual es inequívoca.

Cuando en la asignación del valor certificado han intervenido consideraciones subjetivas (por ejemplo, en el caso que varios laboratorios han usado diferentes métodos de análisis y el productor ha dado mayor peso a aquellas técnicas que él ha considerado más exactas) debe darse una explicación sobre la naturaleza de este razonamiento. Sin embargo, para mantener el carácter sinóptico del certificado, debe hacerse una referencia al informe sobre el material de referencia, donde debe existir una completa descripción del tratamiento matemático de los valores de medición.

También es necesaria una descripción para conocer como fueron calculados los límites de confianza (ver 2.17) con el fin de hacer claro su significado. La vía más precisa de dar esa información es en forma de fórmulas matemáticas que existen para los límites de confianza para la mayor parte de los estimadores de tendencia central más usados, como la media o la mediana.

Debe señalarse que la práctica común, en la cual un valor más o menos es situado junto al valor certificado sin explicación, puede ser interpretada finalmente de cuatro formas diferentes:

- a) puede ser el valor de t-Student multiplicado por la desviación típica de una sola determinación;
- b) el valor de t-Student multiplicado por la desviación típica de la media;
- c) el rango de todos los valores analíticos;
- d) un rango subjetivo del valor certificado.

También resultan ambiguas las expresiones del tipo "el error total no excede de  $\pm 8 \%$ ".

En algunos casos no es posible, o apropiado, dar límites de confianza rigurosamente calculados. Por ejemplo, los estimadores más comunes de tendencia central son aplicables sólo si la distribución de los valores de medición se aproximan a una distribución Gaussiana. Esto frecuentemente no es aplicable para trazas de componentes en un material de referencia. En tales casos, el productor está autorizado a fijar límites de confianza subjetivos para el valor certificado, basado en sus conocimientos de las técnicas de medición usadas para la certificación. El productor debe indicar claramente cuándo han sido tomadas decisiones subjetivas y, si es posible, brindar información adicional tal como una medida de la dispersión de los valores. Esta información adicional debe permitir al usuario estimar la incertidumbre del valor certificado. (Para el posterior análisis sobre la expresión apropiada de la confianza del valor certificado, ver bibliografía <sup>[2][3][4]</sup>).

Lo siguiente es un ejemplo de un enunciado apropiado bajo este encabezamiento:

El valor certificado es la gran media de 40 valores réplica de los 10 laboratorios participantes, estimados de acuerdo con la fórmula:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

donde:

$x_{ij}$  es el valor j-ésimo en el conjunto i;

$n_i$  es el número de valores en el conjunto i;

k es el número de conjuntos;

$\bar{x}$  es la gran media.

Los límites de confianza fueron obtenidos mediante cálculo de la varianza de la gran media y referencia a la distribución t de Student:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^k n_i^2 \sigma_L^2}{\left(\sum_{i=1}^k n_i\right)^2} + \frac{\sigma_w^2}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

donde:

$\sigma^2$  es la varianza de la gran media;

$\sigma_L^2$  es la varianza entre conjuntos;

$\sigma_w^2$  es la varianza en un conjunto.

Las últimas dos varianzas son estimadas a partir de las secuencias medias entre conjuntos y en un conjunto, respectivamente.

$$\text{Límites de confianza} = \bar{x} \pm t_{0,05} \sqrt{\sigma^2}$$

donde:

$\sigma^2$  es la varianza de la gran media;

$t_{0,05}$  es el percentil de la distribución t-Student para (k - 1) grados de libertad.

Para el cálculo de los límites de confianza se asumió que las distribuciones de los valores eran normales.

[Ver el informe bajo Referencia (ver 2.24 de esta Guía) para una descripción del modelo matemático sobre el cual se basan esas fórmulas.]

## 2.21 Técnicas de medición usadas para la certificación

Los detalles de las técnicas de medición o métodos analíticos son indicados adecuadamente en el informe sobre el material de referencia, pero para mantener su carácter sinóptico, el certificado debe contener una descripción muy breve del método. Cuando resulte apropiado, la masa de la submuestra tomada para el análisis debe ser indicada en la descripción. Cuando existan varios valores propios para el mismo material, puede ser suficiente ofrecer una relación de las técnicas con una referencia al informe.

## **2.22 Nombres de los analistas, investigadores y laboratorios participantes**

Cuando en el programa de certificación han participado laboratorios que no sean los del productor, se recomienda que los nombres de esos laboratorios sean indicados en el certificado. Esta práctica, aparte de dar crédito al participante, permite hacer una interpretación subjetiva de la calidad del material de referencia. Cuando se indiquen los valores obtenidos por los laboratorios participantes (ver 2.19), debe dejarse a discreción del productor identificar al analista con los valores en la tabla.

## **2.23 Advertencia legal**

Las restricciones legales en relación con la adquisición, transportación, almacenamiento y manipulación del material, deben darse bajo este encabezamiento. Si fuese necesario puede incluirse también una cláusula de indemnización.

## **2.24 Referencia**

La referencia dada aquí debe ser al informe sobre el material de referencia, el cual debe incluir una relación completa de los procedimientos usados para la preparación y certificación del material de referencia. Debe hacerse una diferenciación entre este informe y las referencias que brindan información suplementaria con propósitos educativos. Estas últimas es preferible darlas en un anexo al certificado.

## **2.25 Firmas o nombres de los funcionarios de certificación**

Es apropiado (y usual para certificados de cualquier naturaleza) incluir el nombre de un funcionario del órgano de certificación, significando que esa persona acepta la responsabilidad del contenido. Es mejor dejar a discreción del funcionario de certificación si debe ser dado un nombre o si el certificado debe ser firmado.

## **2.26 Anexo**

En varias ocasiones en esta Guía se ha establecido que cierta información debe ser dada en un anexo en vez de en el certificado en sí. Esta información es frecuentemente de naturaleza instructiva o educativa y por tanto es suplementaria al certificado. La observancia a este procedimiento preservará el carácter sinóptico del certificado.

**ANEXO  
(Informativo)  
BIBLIOGRAFIA**

- [1] INGAMELLS, C.O. y SWITZER, P. *Talanta*, Vol. 20, 1973, pp. 547-568.
- [2] CALI, J.P. y col. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards. *Monograph 148*, 1975.
- [3] NATRELLA, M.C. Experimental statistics. U.S. Department of Commerce, *National Bureau of Standards Handbook 91*, 1963
- [4] ISO 3207, Interpretación estadística de datos - Determinación del intervalo de tolerancia estadístico.