

## **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**

## USOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

Uses of certified reference materials

---

Descriptores: Material de referencia; Utilización.

1. Edición      Septiembre 2000

ICS: 01.120

**REPRODUCCION PROHIBIDA**

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de La Habana.  
Teléf.: 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 33 “**Usos de los materiales de referencia certificados**”. Primea edición 1989.
- Consta del Anexo A (informativo).

© **NC, 2000**

**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**

## Indice

Introducción .....	IV
Sección 1 Generalidades .....	1
1.1 Alcance .....	1
1.2 Definiciones.....	1
1.3 Consideraciones estadísticas .....	3
Sección 2 Evaluación de un proceso de medición.....	5
2.1 Casos a considerar .....	5
2.2 Requisitos de los límites .....	5
2.3 Selección del MRC.....	6
2.4 Realización del experimento .....	7
2.5 Observaciones generales.....	19
Sección 3 Definición y realización de escalas .....	21
3.1 Principios generales .....	21
3.2 La Escala Práctica Internacional de Temperatura .....	22
3.3 La escala de pH .....	23
3.4 Escala de número de octano.....	23
3.5 Contenido de sólidos solubles por el método del índice .....	23
3.6 Unidad de turbidez .....	24
3.7 Escalas de dureza.....	24
3.8 Poder de endurecimiento de los carbones por el método Roga.....	24
ANEXO	
A (informativo) Bibliografía .....	25

## Introducción: "Uso correcto" y "mal uso" de los MRC

La moderna tecnología del mundo de hoy requiere de un vasto número de materiales de referencia certificados (MRC) en amplios y diversos campos y se espera que aumente la demanda de los mismos. La preparación de un MRC es un intento que requiere tiempo, meticulosidad y resulta caro, por lo que no siempre ha sido, ni será posible satisfacer la demanda para todos los tipos y cantidades de MRC. Por esta razón, los MRC deben usarse correctamente, es decir, efectiva, eficiente y económicamente.

Los materiales de referencia certificados deben ser usados consecuentemente para asegurar mediciones confiables. Sin embargo, haciendo esto debe ser considerada la cantidad del suministro de ese MR, su costo relativo, su disponibilidad (accesibilidad) y la técnica de medición, destructiva o no. También es importante para el usuario el hecho de que el mal uso de un MR puede no proporcionar la información deseada.

El mal uso de un MRC difiere del uso incorrecto. Se supone que el usuario de un MRC esté familiarizado con toda la información pertinente al uso del MRC, como especifica el productor. El debe obrar de acuerdo con ciertos factores como el período de validez del MRC, las condiciones prescritas para el almacenamiento del MRC, las instrucciones para el uso del MRC y las especificaciones para la validez de las propiedades certificadas del MRC. Un MRC no debe ser usado para otro propósito diferente de aquel para el cual fue concebido. A pesar de esto, de tiempo en tiempo, cuando un usuario debe recurrir a la aplicación de un MRC de una manera incorrecta debido a la no disponibilidad de un MRC adecuado, debe estar totalmente informado de los peligros potenciales latentes y por consiguiente, evaluar los resultados de sus mediciones según el caso.

Existen muchos procesos de medición, donde los MRC son de uso general, pero son reemplazables por un sinnúmero de patrones de trabajo, tales como materiales homogéneos, materiales analizados previamente, compuestos puros, soluciones de elementos puros, etc. Algunos ejemplos donde solamente se busca un estimado "grosero" de la veracidad o precisión de un método, donde muestras "ciegas" de control desconocidas son usadas rutinariamente en programas de control de la calidad, y donde solamente está siendo evaluada la variación en la veracidad o precisión de un método con algún parámetro como el tiempo, el analista, el instrumento, etc. El primer ejemplo ilustra el uso de un MRC donde el valor certificado bien definido y la incertidumbre del MRC están subutilizados. Los otros ilustran el caso donde una serie de evaluaciones simultáneas de la veracidad y la precisión son comparadas unas con otras. No hay necesidad de fundamentar esa comparación contra un valor certificado bien definido y la incertidumbre de un MRC. Las ventajas de usar MRC son que el usuario tiene los medios para evaluar la veracidad y la precisión de su método de medición y establecer la trazabilidad metrológica para sus resultados.

Aunque el uso de los MRC en estos procedimientos es de hecho un "mal uso", depende mayormente de las disponibilidades y costos relativos de los MRC. Donde los MRC son escasos o muy caros, su uso sería verdaderamente un mal uso. Sin embargo, donde existan MRC suficientes o disponibilidades de MRC similares de uno o más productores, se recomienda estrictamente que los MRC siempre sean usados en lugar de patrones de trabajo debido a la mejora en la confianza de los resultados en las mediciones realizadas.

Es importante que los usuarios se mantengan conscientes de que la preparación de patrones de trabajo para ser usados en lugar de los MRC tienen un costo asociado basado en factores tales

como costo del material, gastos por facilidades de uso, salario del personal, etc., donde en general, el costo del material es el más bajo. Para ciertos MRC, tales como los materiales de composición compleja certificados para la composición química, el costo de preparación de patrones de trabajo para comparar la composición de muestras verdaderas, puede exceder al de los MRC disponibles. En estos casos se recomienda el uso de los MRC.

El usuario debe estar consciente del mal uso potencial de los MRC como muestras "ciegas" de control desconocidas en programas de control de calidad. En un área de experiencia, donde existan solamente unos pocos MRC, ellos son fácilmente reconocidos y por eso ellos no pueden satisfacer los propósitos deseados. Además, los mismos MRC no deben ser usados con propósitos de calibración y como muestras "ciegas" de control desconocidas en un mismo proceso de medición.

El mal uso de los MRC también puede ocurrir cuando el usuario no toma en cuenta totalmente la incertidumbre en la propiedad certificada. La incertidumbre total de una propiedad certificada de un MRC puede tener influencias a causa de la no homogeneidad del material, la incertidumbre dentro del laboratorio y, donde sea aplicable, la incertidumbre entre laboratorios. El nivel de homogeneidad definido para un MRC por el productor, depende del diseño estadístico utilizado para evaluarlo y de la repetibilidad del método de medición. Para ciertos MRC, el nivel de homogeneidad es válido para una porción de ensayo definida por la masa, la dimensión física, el tiempo de medición, etc. El usuario debe estar consciente de que el uso de una porción de ensayo que no satisfaga o exceda esa especificación, puede incrementar severamente la influencia de la no homogeneidad del MRC hacia la incertidumbre de la propiedad certificada hasta el punto donde los parámetros estadísticos de certificación dejen de ser válidos.

La variación en la repetibilidad de diferentes métodos tiene otra implicación para el usuario. Puesto que el grado de no homogeneidad de un MRC depende de la repetibilidad del método de medición, es posible que un usuario, utilizando un método idóneo de mejor repetibilidad, pueda detectar la no homogeneidad en ese MRC. En tales casos, la no homogeneidad observada está ya considerada en los parámetros estadísticos para la propiedad certificada y por eso la prueba estadística presentada en esta Guía mantiene su validez, pero debe ser cuestionada nuevamente la base científica para el uso de ese MRC en particular para dar una evaluación verdadera del método del usuario.

Es bien conocido que los métodos de medición de una propiedad no son idóneos de igual repetibilidad. Por consiguiente, pueden surgir situaciones donde el usuario puede desear evaluar un método que posea mayor repetibilidad que aquél o aquellos usados en la certificación del MRC. En tales casos, las pruebas estadísticas presentadas en esta Guía mantienen su vigencia, pero debe ser cuestionada la base científica para el uso de ese MRC en particular, para brindar una evaluación verdadera de la precisión (y quizás de la veracidad) normalmente esperada del método del usuario. Es recomendable que el usuario recurra a un MRC de menor incertidumbre, si está asequible.

Para los MRC certificados por un método "definitivo", el usuario no debe asumir que su método es capaz de igualar la precisión y veracidad reportada por el MRC. Por eso no es razonable aplicar los procedimientos estadísticos en esta Guía para evaluar la veracidad y precisión de un método por la aplicación a un MRC usando los parámetros de certificación para una propiedad reportados por el productor. El usuario, por consiguiente, debe en todo caso establecerlo experimentalmente, o hacer estimados basados en informaciones existentes para estos parámetros, que sean más

apropiados. Asimismo, donde un usuario aplique un método a un MRC que ha sido certificado por propiedad certificada son aplicables a su método, excepto en los casos donde la veracidad y precisión idóneas para ambos métodos son conocidas para ser comparables.

Una de las consideraciones importantes al seleccionar un MRC para usar en la evaluación de la veracidad y precisión de un método o en la calibración de instrumento, es el nivel de incertidumbre requerido, es el nivel de incertidumbre requerido para el objetivo final. Esta Guía establece que la incertidumbre reproducida de un MRC es dos veces la desviación típica en este parámetro es conocido, o cuatro veces la incertidumbre requerida para el objetivo final.

La selección de los MRC debe tener en cuenta no solamente el nivel de incertidumbre requerido para el objetivo de calibración y física para el usuario a recurrir al uso de otro MRC de mayor incertidumbre que el necesitado. Igualmente, en propiedad certificada, pero sin embargo de las muestras verdaderas. Esto puede resultar al minimizar "matrices" o efectos químicos en los niveles de incertidumbres de los MRC.

En consecuencia, en el caso de que se requiera el uso de un MRC en otro laboratorio, el usuario debe considerar el propósito en otro laboratorio. Se recomienda al usuario, que considere la idoneidad de un MRC para el propósito en otro laboratorio.

## USOS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

### Sección 1: Generalidades

#### 1.1 Alcance

*La sección 1* de esta Guía presenta las definiciones (con la indicación de sus fuentes), de los términos usados y expone las consideraciones estadísticas sobre las cuales se basa esta Guía.

*La sección 2* presenta las recomendaciones para desarrollar criterios para la evaluación de la precisión y veracidad de un proceso de medición mediante el uso de los MRC. Ello concierne solamente a los MRC caracterizados de ser homogéneos, tal como se describe en la ISO Guía 35 [1]. El uso de los MRC es esencial para la evaluación de la veracidad y opcional para la evaluación de la precisión.

*La sección 3* trata el uso de los MRC para la definición y realización de escalas convencionales de medición.

#### 1.2 Definiciones

**1.2.1 proceso de medición:** Toda la información, equipos y operaciones pertinentes a una medición dada.

**NOTA:** Este concepto comprende todos los aspectos relacionados con la ejecución y la calidad de la medición; incluye por ejemplo, el principio, métodos, procedimientos, valores de las magnitudes influyentes y patrones de medición.

[VIM: 1984<sup>[2]</sup>]

**1.2.2 magnitud influyente:** Magnitud que no es objeto de la medición, pero la cual influye en el valor de la magnitud a medir o en la indicación del instrumento de medición.

**EJEMPLOS** - temperatura ambiente; frecuencia de una tensión alterna medida.

[VIM 1984<sup>[2]</sup>]

**1.2.3 material de referencia (MR):** Material o sustancia con una o más propiedades, las cuales están suficientemente bien establecidas para ser usadas para la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a materiales.

[ISO GUÍA 30:1981<sup>[3]</sup>]

**1.2.4 material de referencia certificado (MRC):** Material de referencia, donde uno o más de sus valores propios están certificados por un procedimiento técnicamente válido, acompañado por o trazable a un certificado u otra documentación, la cual es emitida por un órgano de certificación.

[ISO Guía 30:1981<sup>[3]</sup>]

**1.2.5 precisión:** Compatibilidad de acuerdo entre los resultados de ensayos independientes obtenidos bajo condiciones prescritas.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.6 repetibilidad:** Precisión bajo condiciones de repetibilidad.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.7 condiciones de repetibilidad:** Condiciones donde los resultados de los ensayos independientes son obtenidos con el mismo método en idéntico material de ensayo, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipamiento dentro de cortos intervalos de tiempo.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.8 desviación típica de repetibilidad:** Desviación típica de los resultados de ensayos obtenidos bajo condiciones de repetibilidad.

**NOTA:** Es una medida de la dispersión de la distribución de los resultados de ensayo, bajo condiciones de repetibilidad.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.9 límite de repetibilidad,  $r$ :** Valor menor o igual, con que se espera que la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo individuales, obtenidos bajo condiciones de repetibilidad, sea con una probabilidad de 95 %

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.10 reproducibilidad:** Precisión bajo condiciones de reproducibilidad.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.11 condiciones de reproducibilidad:** Condiciones donde los resultados de ensayo han sido obtenidos con el mismo método, en material idéntico, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferente equipamiento.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.12 límite de reproducibilidad,  $R$ :** Valor menor o igual con que se espera que la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayos individuales, obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad, sea con una probabilidad del 95 %.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.13 sesgo:** Diferencia entre la expectativa de los resultados de ensayo y un valor de referencia aceptado.

**NOTA:** - El sesgo es un error sistemático en contraste con el error aleatorio. Pueden existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una mayor diferencia sistemática del valor de referencia aceptado se refleja por un mayor valor del sesgo.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.14 veracidad:** Compatibilidad de acuerdo entre el valor promedio obtenido de una larga serie de resultados de ensayos y un valor de referencia aceptado.

**NOTA:** - La medida de la veracidad se expresa usualmente en términos de sesgo.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

### **1.2.15 estimación, estimado, estimador (de parámetros)**

**1.2.15.1 estimación:** Operación de asignar, partiendo del resultado del ensayo en una muestra, valores numéricos a los parámetros de una distribución escogidos como modelo estadístico de la población de la cual fue tomada la muestra.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.15.2 estimado:** Resultado de una estimación.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

**1.2.15.3 estimador:** Estadígrafo usado para estimar un parámetro de la población.

[ISO 3534-1<sup>[4]</sup>]

## **1.3 Consideraciones estadísticas**

### **1.3.1 Suposiciones básicas**

Todos los métodos estadísticos usados en esta Guía están basados en las siguientes suposiciones:

- a) El valor certificado es el mejor estimado del valor verdadero de la propiedad del MRC.
- b) Toda variación asociada con el material (es decir, la homogeneidad) o con el proceso de medición, es aleatoria y sigue una distribución normal de probabilidades. Los valores de las probabilidades establecidos en esta Guía asumen normalidad. Ellos pueden ser diferentes si existe una desviación de la normalidad.

### **1.3.2 Errores de decisión**

La evaluación de un proceso de medición en base a la precisión y la veracidad, está siempre propensa a emitir una conclusión incorrecta, debido a:

- a) la incertidumbre de los resultados de las mediciones y
- b) al limitado número de resultados de las réplicas usualmente realizadas.

Aumentando el número de mediciones decrece la posibilidad de una conclusión incorrecta pero, en muchos casos, el riesgo de realizar una conclusión errónea ha de ser considerado en términos económicos, contra el costo de aumentar el número de mediciones. Por lo tanto, el rigor de los criterios desarrollados para evaluar un proceso de medición deben tener en cuenta los niveles de precisión y veracidad requeridos para el uso al que está destinado.

Para los fines de esta Guía, es necesario definir el término "hipótesis nula".

La hipótesis nula es la hipótesis para ser aceptada o rechazada basada en el resultado de la medición. En este caso, la hipótesis nula es que el proceso de medición tiene sesgo no mayor que el límite escogido por el experimentador y varianzas no mayores que el valor predeterminado; la hipótesis alternativa es la hipótesis opuesta a la hipótesis nula (véase también ISO 3534-1<sup>[4]</sup>).

Existen dos tipos de errores posibles al aceptar o rechazar la hipótesis nula:

- a) **error tipo I:** El error cometido al rechazar la hipótesis nula cuando en realidad la hipótesis nula es verdadera.

**riesgo tipo I:** La probabilidad de cometer un error del tipo I. Su valor varía de acuerdo a la situación real. El valor máximo se denomina nivel de significación.

**nivel de significación:** El valor dado, usualmente designado por  $\alpha$ , el cual limita la probabilidad de cometer el error tipo I.

- b) **error tipo II:** El error cometido en fallar al rechazar la hipótesis nula, cuando en realidad la hipótesis alternativa es verdadera.

**riesgo tipo II:** La probabilidad, usualmente designada por  $\beta$ , de cometer el error tipo II. Su valor depende de la situación real y puede ser calculado solamente si la hipótesis alternativa está adecuadamente especificada.

**potencia de una dódima:** La probabilidad de no cometer el error tipo II, usualmente designada por  $(1 - \beta)$ . Es la probabilidad de rechazar la hipótesis nula, cuando en realidad la hipótesis alternativa es verdadera.

La selección de ambos valores  $\alpha$  y  $\beta$  está basada generalmente en consideraciones económicas, dictadas por la importancia de las consecuencias de la decisión. Estos valores, así como la hipótesis alternativa, deben ser seleccionados antes de comenzar el proceso de medición.

## **Sección 2: Evaluación de un proceso de medición**

### **2.1 Casos a considerar**

#### **2.1.1 Un laboratorio**

Este es un control de la precisión y/o de la veracidad de un método de medición, tal y como se aplica en un laboratorio en particular. El laboratorio usa un MRC para controlar su proceso de medición por cualquier razón particular, en cualquier momento.

#### **2.1.2 Programa interlaboratorios**

En este caso el procedimiento de ensayo es realizado por un número de laboratorios como parte de un programa organizado, por ejemplo, como se describe en la ISO 5725<sup>[5]</sup>. El propósito de este programa es establecer las características de ejecución de un proceso de medición, mediante el cual un laboratorio típico puede comparar su funcionamiento.

### **2.2 Requisitos de los límites**

Para satisfacer los requisitos, el proceso de medición debe generar resultados con mediciones de precisión y/o veracidad dentro de límites predeterminados cuando se aplica a un MRC.

El límite de precisión se expresa usualmente en términos de la desviación típica y el requisito de veracidad se expresa en términos del sesgo de los resultados de medición con respecto al valor certificado. Estos límites pueden ser originados por varias causas.

#### **2.2.1 Límites legales**

Los límites legales son aquellos límites que son requeridos por estatutos o regulaciones; por ejemplo, los procedimientos para el análisis de dióxido de azufre en el aire requieren tener cierta precisión y veracidad.

#### **2.2.2 Esquemas de acreditación**

En la mayoría de los casos, los límites de sesgo y precisión son valores acordados por consenso entre los diferentes participantes interesados, por ejemplo, productor, consumidor e independientes. Por esta razón, en la mayoría de los casos, estos límites se derivan de algunos valores realistas, por ejemplo, aquellos obtenidos a partir de los resultados del proceso de certificación del MRC, ensayos internacionales de las normas ISO, etc.

#### **2.2.3 Usuario del proceso**

Este es donde el laboratorio, o la organización de la cual forma parte el laboratorio, impone por ella misma los límites de sesgo y precisión, por ejemplo, límites impuestos por los requerimientos comerciales.

## 2.2.4 Experiencia previa

Este es donde los límites de sesgo y precisión del proceso de medición que se comprueba, deben basarse en valores obtenidos de procesos de medición previamente establecidos.

## 2.3 Selección del MRC

### 2.3.1 Pertinentes al proceso de medición

El usuario del MRC debe decidir cuales propiedades del MRC son pertinentes para su proceso de medición, teniendo en consideración lo expuesto en el certificado sobre el uso que se pretende dar y las instrucciones para el uso correcto del MRC.

- a) **Nivel.** El MRC debe tener propiedades de nivel apropiado para el nivel en el cual se va a usar el proceso de medición, por ejemplo, la concentración.
- b) **Matriz.** El MRC debe tener una matriz lo más compatible posible a la matriz del material que va a ser sometido al proceso de medición, por ejemplo, carbono en acero de baja aleación, carbono en acero inoxidable.
- c) **Forma.** El MRC puede ser un sólido, líquido o gas. Puede ser una pieza de ensayo o un artículo manufacturado o un polvo. Puede necesitar preparación.
- d) **Cantidad.** La cantidad del MRC debe ser suficiente para todo el programa experimental, incluyendo alguna reserva si se considera necesario. Evitando tener que obtener posteriormente un MRC adicional.
- e) **Estabilidad.** Siempre que sea posible, el MRC debe tener propiedades estables durante el experimento. Existen tres casos:
  - 1) las propiedades son estables y no es necesario tomar precauciones;
  - 2) cuando el valor certificado pueda ser influenciado por las condiciones de almacenamiento, el recipiente debe ser almacenado, tanto antes como después de ser abierto, en la forma descrita en el certificado;
  - 3) conjuntamente con el MRC se suministra un certificado que define las propiedades (las cuales varían en una proporción conocida) en períodos específicos.
- f) **Incertidumbre permisible del valor certificado.** La incertidumbre del valor certificado debe ser compatible con los requisitos de precisión y veracidad descritos en 2.2.

### 2.3.2 Tipo de certificación del MRC

La selección del tipo de certificación del MRC está regida por la información requerida para el programa experimental. Véase ISO Guía 35<sup>[1]</sup>.

## 2.4 Realización del experimento

Debe determinarse el procedimiento para la medición, es decir, debe existir un documento escrito que establezca todos los detalles. El procedimiento no debe sufrir cambios durante el experimento.

### 2.4.1 Control de la precisión y veracidad de un proceso de medición por un laboratorio

El control de la precisión de un proceso de medición aplicado por un laboratorio implica la comparación entre la desviación típica en el laboratorio, bajo condiciones de repetibilidad (u otras condiciones definidas) y el valor requerido de la desviación típica.

El control de la veracidad de un proceso de medición aplicado por un laboratorio implica la comparación entre la media de los resultados de medición y el valor certificado del MRC. La componente de precisión interlaboratorios del proceso de medición debe ser tomada en cuenta durante esta comparación.

#### 2.4.1.1 Número de mediciones por réplicas, $n$

El número requerido de mediciones por réplicas depende fundamentalmente de los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  y de la hipótesis alternativa escogida para la estimación de la precisión.

La tabla 1 muestra la relación entre los grados de libertad  $\nu$  (en este caso,  $\nu = n - 1$ ) y la relación entre la desviación típica del proceso de medición en el laboratorio,  $\sigma_w$ , y el valor requerido de dicha desviación típica,  $\sigma_{wo}$  para varios valores de  $\beta$ , con  $\alpha = 0,05$ . Por ejemplo, para  $n = 10$  la probabilidad de que la varianza de los resultados de medición satisfaga el ensayo de  $\chi^2$  con  $\alpha = 0,05$ , no será mayor que 1 %, cuando la desviación típica en el laboratorio,  $\sigma_w$ , del proceso de medición sea igual o mayor a 2,85 veces el valor requerido de  $\sigma_{wo}$ .

**Tabla 1 - Relación de la desviación típica del proceso de medición con respecto al valor requerido para varios valores de  $\beta$  y grados de libertad para  $\alpha = 0,05$ .**

$\nu$	$\alpha = 0,05$			
	$\beta = 0,01$	$\beta = 0,05$	$\beta = 0,1$	$\beta = 0,5$
1	159,5	31,3	15,6	2,73
2	17,3	7,64	5,33	2,08
3	6,25	4,71	3,66	1,82
4	5,65	3,65	2,99	1,68
5	4,47	3,11	2,62	1,59
6	3,80	2,77	2,39	1,53
7	3,37	2,55	2,23	1,49
8	3,07	2,38	2,11	1,45
9	2,85	2,26	2,01	1,42
10	2,67	2,15	1,94	1,40
12	2,43	2,01	1,83	1,36
15	2,19	1,85	1,71	1,32
20	1,95	1,70	1,59	1,27
24	1,83	1,62	1,52	1,25
30	1,71	1,54	1,46	1,22
40	1,59	1,45	1,38	1,19
60	1,45	1,35	1,30	1,15
120	1,30	1,24	1,21	1,11

### 2.4.1.2 El MRC

El usuario debe comprobar la conformidad del MRC con respecto al valor certificado con su incertidumbre, método de caracterización, fecha de certificación, información sobre el uso deseado, fecha de expiración (particularmente para un MRC relativamente inestable), condiciones de envase y almacenamiento e instrucciones especiales para el correcto uso, establecidas en el certificado y el tamaño de la porción de ensayo requerida para el proceso de medición.

### 2.4.1.3 Medición

El usuario debe realizar mediciones por réplicas independientes. "Independiente", en un sentido práctico, significa que el resultado de una réplica no está influenciado por resultados de réplicas anteriores. Realizar mediciones por réplicas significa repetir el procedimiento completo. Por ejemplo, en los análisis químicos de un material sólido, el procedimiento debe ser repetido desde la pesada de la porción de ensayo hasta la lectura final o el cálculo de los resultados. Tomar partes alícuotas de la misma solución muestra, no es una repetición independiente.

Las mediciones por réplicas independientes pueden ser ejecutadas de diferentes formas, en dependencia de la naturaleza del proceso. En algunos casos, sin embargo, no es recomendable la repetición paralela, debido a que un error cometido en uno de los pasos del proceso, puede afectar todas las réplicas. Por ejemplo, en el caso de análisis de mineral de hierro, la repetición del procedimiento analítico puede ejecutarse en diferentes momentos, e incluye la calibración apropiada.

Si fuera necesario se hace un análisis cuidadoso de los resultados de la medición para detectar posibles valores fuera de límites, utilizando las reglas descritas en ISO 5725<sup>[5]</sup> Debe recalarse que un excesivo número de supuestos valores fuera de límites, indica problemas en el proceso de medición.

### 2.4.1.4 Evaluación de la precisión

La precisión del proceso de medición se evalúa comparando la desviación típica en el laboratorio bajo condiciones de repetibilidad, con el valor requerido de la desviación típica en el laboratorio,

$\sigma_{wo}$

Cálculo de la media,  $\bar{x}$ , y la desviación típica,  $s_w$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad \dots(1)$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots(2)$$

Cálculo de la siguiente razón:

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad \dots(3)$$

donde:

$x_i$  resultado individual

$n$  número de resultados, excluyendo valores fuera de límites

$\sigma_{wo}$  valor requerido de la desviación típica en el laboratorio;

$$\chi^2 - tabla = \frac{\chi^2_{(n-1);0.95}}{n-1}$$

= 0,95-estadígrafo de la distribución de  $\chi^2$  con grados de libertad  $(n-1)$  dividida por los grados de libertad  $(n-1)$ .

*Decisión:*

$\chi_c^2 \leq \chi^2 - tabla$ : No existe evidencia de que el proceso de medición no sea tan preciso como se requiere.

$\chi_c^2 > \chi^2 - tabla$ : Es evidente que el proceso de medición no es tan preciso como se requiere.

#### 2.4.1.5 Evaluación de la veracidad

La veracidad del proceso de medición se comprueba comparando la media  $\bar{x}$  con el valor certificado,  $\mu$ .

Existen dos factores que contribuyen a la diferencia entre el valor certificado y los resultados de la medición:

- 1) error del valor certificado;
- 2) error de los resultados del proceso de medición que se evalúa, expresado por su desviación típica  $\sigma_D$

Para un MRC preparado de acuerdo con la ISO Guía 35<sup>[1]</sup>, la incertidumbre del valor certificado debe ser pequeña en comparación con  $\sigma_D$ . La siguiente fórmula general se usa como criterio de aceptación:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad \dots(4)$$

donde  $a_1$  y  $a_2$  son valores de ajuste escogidos por el experimentador de acuerdo con la limitación económica o técnica o lo que se haya estipulado.

La desviación típica asociada con el proceso de medición,  $\sigma_D$ , surge del hecho, que un proceso de medición ejecutado con el mismo material, no tiene que dar, por lo general, idénticos resultados cada vez que se aplique. Esta fluctuación se atribuye a errores aleatorios inevitables inherentes a cada proceso de medición, porque los factores que pueden influir en el éxito de una medición no pueden ser controlados totalmente. Esta fluctuación aleatoria de los resultados de medición debe ser tomada en cuenta cuando se evalúa la veracidad del proceso. Por ese motivo, la fluctuación aleatoria puede ser dividida en dos partes:

- a) fluctuación interna en el laboratorio, o de corto plazo, la cual tiene una media de cero, y desviación típica de  $\sigma_w$ ; un estimado de  $\sigma_w$  se establece como  $s_w$  en la ecuación (2);
- b) fluctuación interlaboratorios, la cual tiene una media de cero y desviación típica de  $\sigma_{Lm}$ . Esta fluctuación es causada por uno o por la combinación de varios factores tales como operadores, equipamiento, laboratorios, tiempo, etc. Cuando el experimento de evaluación es ejecutado sólo por un laboratorio,  $\sigma_{Lm}$  no puede ser determinada directamente. En muchos casos, resulta suficiente sustituir  $\sigma_{Lm}$  por la desviación típica en el laboratorio a largo plazo. De otra forma,  $\sigma_L$  indicada por el certificado del MRC o por otras fuentes como una Norma Internacional apropiada, puede ser usada para reemplazar  $\sigma_{Lm}$ .

Por tanto, el valor de  $\sigma_D^2$  está dado como la suma de las incertidumbres:

$$\sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{s_w^2}{n} \quad \dots(5)$$

donde  $n$  es el número de determinaciones por réplica ejecutadas para la evaluación del proceso de medición, por el laboratorio evaluador.

Para muchos procesos de medición,  $\sigma_w$  resulta pequeña en comparación con  $\sigma_{Lm}$ ; por consiguiente, para números grandes de réplicas ( $n > 10$ ),  $\sigma_D$  en la ecuación (5) puede igualarse con  $\sigma_{Lm}$  ó  $\sigma_L$ . Así, en ese caso, la ecuación (4) puede ser simplificada:

$$-a_2 - 2\sigma_{Lm} \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_{Lm} \quad \dots(6)$$

### 2.4.1.6 Ejemplo: Análisis para el contenido de hierro en mineral de hierro

*Propósitos de la investigación:*

Comprobar si cierto método analítico (método A) es suficientemente preciso y exacto, mediante el uso de un MRC de mineral de hierro en el caso que  $a_2 = a_1 = 0$ .

*Información certificada:*

El MRC disponible fue certificado según un programa interlaboratorios para 13 elementos, incluyendo el hierro

$$\mu = 60,73 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_{wo} = 0,09 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_L = 0,20 \% \text{ Fe}$$

Análisis:  $n = 11$

$$x_i (\% \text{ Fe}) = \begin{matrix} 60,7 & 60,8 & 60,8 & 60,9 & 60,9 \\ & 60,9 & 61,0 & 61,0 & 61,1 & 61,2 & 61,9 \end{matrix}$$

(los valores  $x_i$  fueron dispuestos en orden ascendente).

*Décima de Dixon para valores fuera de límites (ISO 5725):*

$x(11)$  es dudoso.

$$Q = \frac{x(11) - x(10)}{x(11) - x(2)} = \frac{61,9 - 61,2}{61,9 - 60,8} = \frac{0,7}{1,1} = 0,636$$

El valor crítico para  $n = 11$  para 5 % es 0,502 y para 1 % es 0,60. Por tanto,  $x(11)$  es un valor fuera de límites y debe ser rechazado. Los datos restantes deben ser usados para nuevos cálculos. El nuevo  $n$  es 10.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 60,930 \% \text{ Fe}$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,149 \text{ \% Fe}$$

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,149}{0,090} \right)^2 = 2,76$$

$$\chi^2 - \text{tabla} = \frac{\chi_{9;0,95}^2}{9} = 1,88$$

$$\chi_c^2 > \chi^2 - \text{tabla}$$

En conclusión, la desviación típica en el laboratorio del método A no es tan buena como se requiere. El método debe ser investigado químicamente.

*Segunda evaluación:*

El segundo conjunto de resultados analíticos, después de perfeccionar el método es:

$$n = 10$$

$$x_i = \begin{array}{cccccc} 60,94 & 60,99 & 61,04 & 61,06 & 61,06 & \\ & 61,09 & 61,10 & 61,14 & 61,21 & 61,24 \end{array}$$

La observación visual de los resultados no muestra una razón para sospechar que exista un valor fuera de límites; por tanto, la dócima de Dixon no es necesaria.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} = 61,087 \text{ \% Fe}$$

$$s_w = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} = 0,092 \text{ \% Fe}$$

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,092}{0,090} \right)^2 = 1,04 < \chi^2 - \text{tabla}$$

$$|\bar{x} - \mu| = 61,087 - 60,730$$

$$= 0,357 \% \text{ Fe}$$

$$2\sigma_L = 0,40 \% \text{ Fe}$$

$$|\bar{x} - \mu| < 2\sigma_L$$

Por lo tanto, el método es tan exacto como se requiere.

#### 2.4.2 Evaluación de un proceso de medición mediante un programa de medición interlaboratorios

Uno de los criterios más importantes que un proceso de medición debe satisfacer para recibir el status de "ampliamente aceptado" o "típico normalizado", es que este sea capaz de producir resultados con precisión y veracidad suficientes para el uso final cuando es aplicado por un operador calificado. En muchos casos, la precisión y veracidad de dicho proceso son evaluadas mediante un programa de medición interlaboratorios en el cual los participantes se seleccionan de forma tal que constituyan una muestra representativa de los laboratorios que finalmente aplicarán ese proceso de medición. El proceso de ejecutar un programa de medición interlaboratorios se describe en ISO 5725<sup>[5]</sup>.

##### 2.4.2.1 Número de laboratorios, $k$ , y número de mediciones replicadas por laboratorio, $n$ .

Idealmente, los valores de  $k$  y  $n$  deben ser seleccionados de acuerdo con el límite de sesgo entre el valor certificado del MRC y el valor obtenido según el programa de medición interlaboratorios,  $M$ , el nivel de significación,  $\alpha$ , y el tipo de riesgo II,  $\beta$ . En muchos casos, la selección de  $k$  y  $n$ , está limitada por la disponibilidad de laboratorios participantes. El procedimiento detallado para el cálculo de los valores ideales de  $k$  y  $n$ , se describe en 2.4.2.6.

##### 2.4.2.2 Experimental

Un programa de medición interlaboratorios se desarrolla frecuentemente como parte de un experimento para estimar precisión. Un procedimiento detallado para la ejecución de tal experimento se describe en ISO 5725<sup>[5]</sup>.

### 2.4.2.2.1 Comprobación y distribución del MRC

- a) El MRC debe ser comprobado como se describe en 2.4.1.2.
- c) Cuando la subdivisión de la unidad del MRC ocurre antes que la distribución, debe ejecutarse con cuidado para evitar cualquier error adicional. Deben consultarse Normas Internacionales apropiadas relacionadas con la división de las muestras. Si la unidad del MRC tiene una forma fija, por ejemplo, un disco de metal, las unidades deben ser seleccionadas en base aleatoria para la distribución. Si el proceso de medición es no destructivo, es posible que todos los laboratorios en el programa de medición interlaboratorios reciban la misma unidad del MRC, pero esto extendería el marco de tiempo del programa.

### 2.4.2.2.2 Medición

El coordinador del programa de medición interlaboratorios debe especificar  $n$ , el número de determinaciones replicadas independientes a ejecutar por cada laboratorio y los factores organizativos de programas interlaboratorios tales como límite de tiempo para la presentación de los resultados, el tamaño de la porción de ensayo, etc.

Los métodos para el cálculo de las mediciones de precisión a partir de los resultados de un programa interlaboratorios, se describen en ISO 5725<sup>[5]</sup>

### 2.4.2.3 Evaluación de la precisión

La precisión del proceso de medición, como se aplica al MRC se expresa en términos de  $s_w$ , el estimado para la desviación típica en el laboratorio, y  $s_{Lm}$ , el estimado para la desviación típica interlaboratorios.

#### 2.4.2.3.1 Precisión en el laboratorio

Los estimados de la desviación típica en el laboratorio de la comparación interlaboratorios,  $\sigma_w$ , pueden ser comparados con el valor requerido de  $\sigma_{wo}$  en forma análoga a la descrita en 2.4.1.4, según:

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad \dots(3)$$

$$\chi_c^2 \text{ se compara con } \chi^2 - \text{tabla} = \frac{\chi_{k(n-1);0,95}^2}{k(n-1)}$$

*Decisión:*

$\chi_c^2 \leq \chi^2 - tabla$ : No existen evidencias que la precisión en el laboratorio del proceso de medición no es tan buena como se requiere.

$\chi_c^2 > \chi^2 - tabla$ : Existe la evidencia que la precisión en el laboratorio del proceso de medición no es tan buena como se requiere.

#### 2.4.2.3.2 Precisión entre laboratorios

La precisión entre laboratorios puede ser evaluada indirectamente mediante comprobación del siguiente estadígrafo:

$$\chi_c^2 = \frac{s_w^2 + ns_{Lm}^2}{\sigma_{wo}^2 + n\sigma_L^2} \quad \dots(7)$$

Para muchos métodos de ensayo, la desviación típica en el laboratorio es igual o menor que la desviación típica entre laboratorios; por lo tanto, la ecuación (7) puede ser simplificada:

$$\chi_c^2 = \frac{ns_{Lm}^2}{n\sigma_L^2} \quad \dots(7a)$$

$$\chi_c^2 \text{ se compara con } \chi^2 - \text{tabla} = \frac{\chi_{(k-1);0,95}^2}{(k-1)}$$

*Decisión:*

$\chi_c^2 \leq \chi^2 - tabla$ : No existen evidencias que la precisión en el laboratorio del proceso de medición no es tan buena como se requiere.

$\chi_c^2 > \chi^2 - tabla$ : Existen evidencias de que la desviación típica entre laboratorios del proceso de medición no es tan buena como se requiere.

#### 2.4.2.4 Evaluación de la veracidad

La veracidad del proceso de medición se comprueba mediante comparación de la media total del programa de medición interlaboratorios,  $\bar{x}$ , con el valor certificado del MRC. De forma análoga a 2.4.1, el criterio para la aceptación es:

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad \dots(8)$$

donde  $\sigma_D$  es la desviación típica de la media total de la comparación interlaboratorios para el proceso de medición, y está dada por:

$$\sigma_D^2 = \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2/n}{k} \quad \dots(9)$$

*Decisión:*

- 1) Si se satisface la ecuación (8), no existe evidencia de que el sesgo del proceso de medición exceda el límite prescrito, incluyendo el valor de ajuste.
- 2) Si la ecuación (8) no se satisface, existe evidencia de que el sesgo del proceso de medición excede el límite prescrito, incluyendo el valor de ajuste.

#### 2.4.2.5 Ejemplo

Un MRC fue usado para evaluar la precisión y veracidad de un método analítico por comparación interlaboratorios.

$$\begin{aligned} \mu &= 60,73 \% \text{ Fe} \\ \sigma_w &= 0,09 \% \text{ Fe} \\ \sigma_L &= 0,020 \% \text{ Fe} \end{aligned}$$

*Método evaluado:*

Mineral de hierro - Determinación del contenido total de hierro - Método libre de contaminación (oxidación con ácido perclórico).

*Programa entre laboratorios:*

Número de laboratorios participantes: 35

Número de resultados: 113 (algunos laboratorios no reportaron el número especificado de las determinaciones por réplicas).

Suponiendo que los coordinadores del programa deciden que un límite de sesgo de  $\pm 0,08$  % de Fe es técnicamente razonable y/o aceptable; entonces  $a_1 = a_2 = 0,08$ .

*Resultado de la evaluación:*

Valores fuera de límites:

Un conjunto de resultados de laboratorio (dos resultados) fue identificado como valores fuera de límites, debido a la pobre precisión y fue excluido del cálculo posterior.

$$\begin{aligned}
 k &= 34 \\
 N &= 111 \\
 n &= N/k = 3,26 \\
 \bar{x} &= 60,67 \% \text{ Fe} \\
 s_w &= 0,10 \% \text{ Fe} & k(n-1) &= 77 \\
 s_{Lm} &= 0,06 \% \text{ Fe} & (k-1) &= 33
 \end{aligned}$$

*Pruebas estadísticas:*

Precisión

a) En el laboratorio

$$\chi_c^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 = \left( \frac{0,010}{0,09} \right)^2 = 1,23$$

$$\chi^2 - \text{tabla} = \chi_{77;0,95}^2 = 1,28$$

$$\chi_c^2 < \chi^2 - \text{tabla}$$

b) Entre laboratorios

$$\begin{aligned}
 \chi_c^2 &= \frac{0,10^2 + 3,26 \times 0,06^2}{0,09^2 + 3,36 \times 0,20^2} \\
 &= \frac{0,0217}{0,1425} = 0,1525 < 1
 \end{aligned}$$

El método es tan preciso como los usados en la certificación del MRC.

c) Sesgo:

$$|\bar{x} - \mu| = |60,73 - 60,67| = 0,06 \% \text{ Fe}$$

$$\sigma_D^2 = \frac{s_{Lm}^2 + s_w^2/n}{k}$$

$$= \frac{0,06^2 + (0,10^2/3,26)}{34} = 0,0002$$

$$\sigma_D = 0,014$$

$$a_1 + 2\sigma_D = 0,108$$

$$\left| \bar{x} - \mu \right| < (a_1 + 2\sigma_D)$$

No existe evidencia que el sesgo exceda el límite prescrito, incluyendo el valor de ajuste.

#### 2.4.2.6 Procedimiento detallado para el cálculo de la combinación ideal de $k$ y $n$

La media total de los resultados del programa de comparación interlaboratorios representa el mejor estimado del valor de la propiedad del MRC determinado en el proceso de medición que está siendo investigado. En la práctica, la veracidad del proceso de medición se define como el acuerdo entre este valor medio total,  $\bar{x}$ , y el valor certificado del MRC,  $\mu$ . El estimado del sesgo del proceso de medición,  $\delta$ , está dado por:

$$\delta = \bar{x} - \mu \quad \dots(10)$$

y su varianza:

$$\sigma_{\delta}^2 = V[\bar{x}] = \frac{\sigma_{Lm}^2 + \sigma_w^2}{k} \quad \dots(11)$$

La hipótesis nula es que el proceso de medición está sesgado por  $a_1$  en la dirección positiva o  $a_2$  en la dirección negativa;  $E(\delta) = a_1$  en el caso del sesgo positivo, ó  $E(\delta) = -a_2$  en el caso de sesgo negativo. La Fig. 1 muestra que si la hipótesis nula es correcta, existe hasta una posibilidad  $\alpha$  (siendo  $100\alpha$  %) de que el proceso de medición será rechazado como inaceptablemente sesgado. Para un valor de  $\alpha = 0,05$ , el criterio de aceptación está dado en la ecuación (8).

Para simplificar, solamente se analizará el sesgo positivo; el sesgo negativo sigue los mismos argumentos. La hipótesis alternativa es que el proceso de medición está en efecto sesgado por  $M_1$ ,  $E(\delta) = M_1$ ;  $E(\delta)$  es el valor esperado de  $\delta$ . Si este es el caso, la línea discontinúa en la Fig. 1 muestra que la posibilidad de que el proceso de medición se acepte por tener sesgo permisible, es  $(100\beta$  %). Para  $\beta = 0,05$  (5 %), y  $\alpha = 0,05$  (5 %), el valor correspondiente de  $M_1$  será:

$$M_1 = 4\sigma_{\delta} + a_1 \quad \dots(12)$$

y

$$M_1' = M_1 - a_1 = 4\sigma_\delta \quad \dots(13)$$

donde  $M_1'$  es el valor mínimo del sesgo excesivo en el proceso de medición, que puede ser detectado sobre la base de los resultados entre laboratorios, con  $\alpha = 0,05$  y  $\beta = 0,05$ .

Para una propiedad dada del MRC, el valor de  $M_1'$  específico decrece como decrece  $V[\bar{x}]$  (tal como crecen  $n$  y  $k$ ). Por tanto, para un valor deseado de  $M_1'$ , un conjunto de combinaciones de  $k$  y  $n$  puede ser calculado por las ecuaciones (10) a la (13). Una de esas combinaciones debe ser escogida para el experimento. Esta combinación escogida también debe ser controlada para determinar si satisface el requisito para un experimento de precisión (ISO 5725<sup>[5]</sup>)

## 2.5 Observaciones generales

Los criterios usados para la valoración de un proceso de medición descrito en esta Guía son los límites para la precisión y para el sesgo. Para que estos criterios sean factibles, ellos deben ser compatibles con el MRC y la naturaleza del principio del proceso de medición. Los siguientes factores deben ser considerados cuando se determinan estos límites.

### 2.5.1 El MRC

El valor certificado de una propiedad de un MRC es el mejor estimado del valor verdadero que puede obtener el órgano de certificación. Este estimado tiene determinados grados de incertidumbre. Para un MRC esta incertidumbre asume la forma de sesgo, es decir, la diferencia entre el valor certificado y el valor verdadero y la variación aleatoria debida a la no homogeneidad del material. Para un buen MRC, la no homogeneidad debe ser en general insignificante. En muchas industrias, se usa frecuentemente un grupo de MRC del mismo tipo. En ese caso, el sesgo de un MRC en particular se convierte en incertidumbre aleatoria, es decir, existe variación entre los MRC. La magnitud de esa variación no puede ser determinada exactamente. La misma sólo puede ser estimada a partir del conocimiento que se tenga del proceso de medición. No obstante, esto debe ser tomado en consideración cuando se determinan los límites requeridos para la precisión y el sesgo.

### 2.5.2 El proceso de medición

Para los propósitos de esta Guía, la precisión de un proceso de medición puede ser subdividida en tres partes: la precisión en el laboratorio a corto plazo, la precisión en el laboratorio a largo plazo y la precisión entre laboratorios.

Los límites requeridos para la precisión y el sesgo deben ser determinados de acuerdo con esta distribución. En algunos casos, parte de la incertidumbre de medición cambia de aleatoria a sistemática. Por ejemplo, para un laboratorio en particular, parte de la varianza entre laboratorios del proceso se convierte en parte del error sistemático del laboratorio. Esta parte de la incertidumbre considerada como aleatoria en un experimento entre laboratorios llega a ser sistemática en una calibración de un laboratorio en particular. Este factor debe ser tomado en cuenta al determinar los límites.



## Sección 3. Definición y realización de escalas convencionales

### 3.1 Principios generales

Muchas escalas de medición han sido usadas desde las más antiguas civilizaciones. Originalmente, la mayoría de ellas eran convencionales, independientes e inexactas. El progreso científico-técnico, así como también el comercio internacional han traído consigo la necesidad y la posibilidad de un sistema internacional de unidades único, racional y autoconsistente, el SI, el cual ha sido oficialmente adoptado mundialmente. Sin embargo, éste no es aplicable a ciertos tipos de mediciones para los cuales es necesario crear, mantener y usar ciertas unidades convencionales, las cuales no están dentro del alcance del SI. En otros casos, la unidad relacionada con la magnitud a medir se halla dentro del marco del SI, pero la reproducción de la unidad, de acuerdo con la definición resulta técnicamente dificultosa y cara. Por eso la realización de la medición en estos casos es más conveniente en una escala práctica de valores de referencia asignados a las propiedades del material.

Un ejemplo bien conocido de este tipo de escala es la Escala Práctica Internacional de Temperatura. Los puntos fijos de esta escala están relacionados a mediciones definitivas ejecutadas en laboratorios metrológicos. Aún cuando una escala de valores de referencia y una escala convencional pura difieran teóricamente una de otra, ellas son similares con respecto al uso de los materiales de referencia, y serán por tanto analizadas a la vez como escalas convencionales.

Las escalas convencionales están basadas en valores asignados a materiales de referencia. Los valores asignados están establecidos en normas de especificaciones, recomendaciones internacionales u otros documentos de referencia; por lo tanto, un material de referencia que materialice un punto fijo en una escala convencional debe tener la misma cualidad en todas partes del mundo. Los MR de este tipo son certificados para valores propios, es decir, ellos son medidos en equipos patrones con métodos de referencia en laboratorios metrológicos u otros autorizados.

Es evidente que los MR aseguran solamente los puntos fijos de una escala de medición. La medición en una escala requiere un punto fijo y una función matemática que pase a través del mismo, o dos o más puntos fijos con medias establecidas de interpolación entre ellos.

**NOTA:** Existen algunas escalas discontinuas especiales, por ejemplo, la escala de Mohs para la medición de dureza en ensayos geológicos. La escala está basada en diez minerales a los cuales se han asignado diez grados de dureza: cada mineral más duro raya al menos duro.

Una escala convencional tiene dos pilares fundamentales: el material de referencia que materializa el(los) punto(s) fijo(s), y la norma de especificaciones (o documento similar) que establece el método de medición. Ambos deben ser definidos estrictamente para asegurar la compatibilidad de las mediciones en la escala convencional.

La norma de especificaciones brinda la información necesaria detallada para el establecimiento y uso de una escala basada en valores asignados, o puede proporcionar protocolos para los procedimientos de experimento y cálculo a usar en mediciones que dependen de suposiciones. Resulta prudente prescribir los requisitos del material de referencia en la misma norma de especificaciones en la cual está descrito el método de medición. Mediante los MR necesarios y las normas de espe-

cificaciones pertinentes, el usuario puede realizar la escala de medición y con la ayuda de dicha escala, puede medir su muestra o calibrar su instrumento.

Para estimar la incertidumbre de una medición en la escala, el usuario debe considerar las incertidumbres en la creación de la escala y la incertidumbre asociada con la realización de sus puntos fijos por el MR. Algunas veces los usuarios demandan un nivel de incertidumbre en el uso final, el cual está por debajo de la incertidumbre de los puntos fijos definidos por el MRC (por ejemplo, en la medición del pH de la sangre). Ellos deben lograr que la incertidumbre de las mediciones en la escala sea necesariamente mayor que la incertidumbre de los puntos fijos. De acuerdo con la Sección 3 de esta Guía, aún cuando la incertidumbre de la medición replicada de un MRC es cuatro veces la repetibilidad del método en el MRC, y el establecimiento de una escala (la selección apropiada de los puntos, las características y repetibilidad del instrumento de interpolación, etc.) también contribuyen a la incertidumbre total.

La selección de los MRC para la realización de los puntos fijos de una escala debe estar regida por el nivel requerido de incertidumbre del uso final. Para minimizar la incertidumbre del valor medido en la escala, el usuario debe emplear MRC que hayan sido certificados en términos de las unidades de la escala. Obviamente, se espera que el usuario esté familiarizado con toda la información pertinente acerca del método para realizar la escala y las instrucciones para el correcto uso del MRC.

En ciertos casos, el usuario puede aplicar compuestos químicamente puros para establecer los puntos fijos si los MRC certificados en las unidades de la escala no estuviesen disponible o fuesen caros, o si su uso no fuese necesario al nivel de la incertidumbre de la medición. Si fuese escogido este método, el usuario debe conocer la correlación entre la pureza del material y la propiedad sobre la cual se basa la escala, y la incertidumbre de la medición puede ser sólo estimada de forma aproximada.

Existe una gran variedad de escalas convencionales y los métodos de aplicación de los MR para su realización difieren ampliamente, de forma tal que sólo pueden ser analizados algunos aspectos. Los ejemplos dados más adelante sirven para ilustrar diferentes aspectos de algunas escalas convencionales.

### **3.2 La Escala Práctica Internacional de Temperatura**

La Escala Práctica Internacional de Temperatura (IPTS-68) está basada en valores asignados de la temperatura de 13 estados de equilibrio reproducibles (definiendo puntos fijos) y en instrumentos patrones calibrados a esas temperaturas. La interpolación entre las temperaturas de los puntos fijos está dada por fórmulas usadas para establecer la relación entre las indicaciones de los instrumentos patrones y los valores de la Temperatura Práctica Internacional. Además existen 31 puntos secundarios de referencia (es decir, estados de equilibrio de los MR).

La unidad de la temperatura termodinámica y de la IPTS-68, el Kelvin, es la fracción  $1/273,16$  de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. Esta temperatura es única por ser exacta por definición y su materialización es reproducible dentro de un rango de  $0,2 \text{ mK}$ . En el presente no es posible asignar niveles de exactitud a las temperaturas de los puntos secundarios de referencia, excepto para aquellos basados en puntos triples.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada<sup>[6]</sup> ha publicado cierto número de recomendaciones para la realización de los puntos de referencia. Algunos institutos metrológicos suministran MRC que certifican las temperaturas de referencia, pero muchos de los MR son suministrados por productores de reactivos y están caracterizados por la pureza. Para medir la pureza se recomiendan métodos crioscópicos, medición de la presión de vapor y cromatografía de gases.

### 3.3 La escala de pH

Dado que las actividades absolutas de los iones individuales no pueden ser medidas experimentalmente, se comprende que el valor de pH es una magnitud física inexacta. Con el fin de que el pH medido esté dotado de tanta significación como sea posible, ha sido adoptada una escala convencional de pH, la cual está definida por soluciones de referencia con valores de pH asignados. Esos valores han sido determinados mediante la medición de la fuerza electromotriz de una celda de hidrógeno-cloruro de plata sin transferencia y por un método de cálculo dado, basado en una convención.

Diversas normas de especificaciones nacionales describen los métodos de preparación y asignación de valores de pH para las soluciones de referencia. El requisito concerniente a la pureza de los materiales es el grado reactivo analítico. La incertidumbre de los valores certificados debe ser limitada a  $\pm$  (0,003 hasta 0,010) unidades de pH .

### 3.4 Escala de número de octano

La escala de número de octano está definida por las normas de especificaciones unidas de la ASTM y de la IP. Las normas ISO <sup>[7,8]</sup> y un buen número de normas nacionales remiten a los documentos de la ASTM-IP. La ASTM D 2699-84 y la ASTM D 2700-84 describen los métodos de ensayo para las características de la detonación de los combustibles para motores por el método de investigación y el método del motor, respectivamente. En ambas normas, el número de octano de un combustible se determina por comparación de su tendencia a detonar con aquellos para mezclas de combustibles de referencia ASTM de número de octano conocido, bajo condiciones normalizadas de operación. Los materiales de referencia y accesorios de mezcla se dan en los anexos de ambas normas.

Las normas ASTM hacen referencia a NBS SRM No. 1816 (iso-octano, pureza 99,98 %) y a SRM No. 1815 (n-heptano, pureza 99,87 %). El uso principal de estos materiales es en la certificación de los Combustibles de Referencia para ensayos a la detonación ASTM producidos comercialmente. Las especificaciones para estos combustibles de referencia están dadas en la norma, en la cual los suministradores también están relacionados. La responsabilidad para satisfacer las especificaciones para los materiales de referencia corresponde a los suministradores. La certificación ASTM está basada en las propiedades físicas de la muestra. Los suministradores deben ensayar una muestra del material de referencia a certificar y al mismo tiempo, comprobar la correspondiente SRM para asegurar la trazabilidad de la producción a un material patrón. La ASTM expide un certificado para los suministradores, autorizándolos a garantizar que el material entregado ha sido ensayado de esa forma y para mencionar los resultados de los ensayos.

### 3.5 Contenido de sólidos solubles por el método del índice de refracción

La ISO 2173<sup>[9]</sup> en correspondencia con otras normas, especifica un método refractométrico para el examen de productos de frutas y vegetales. Por conveniencia, el resultado obtenido por este método puede ser considerado convencionalmente como el contenido de sólidos solubles. El contenido de sólidos solubles se define como la concentración de sacarosa en una solución acuosa, la cual tiene el mismo índice de refracción que el producto analizado, bajo condiciones específicas de preparación y temperatura. Esta concentración se expresa como un por ciento de la masa.

El instrumento de medición recomendado es un refractómetro que indica el por ciento de masa de sacarosa. El mismo debe estar ajustado para leer un contenido de sólidos solubles (sacarosa) de cero para agua destilada a 20 °C .

También puede ser usado un refractómetro ajustado para leer un índice de refracción de 1,333 0 para agua destilada a 20 °C . Las tablas que correlacionan el índice de refracción con el contenido de sólidos solubles (expresado como sacarosa) están dadas en las normas de especificaciones.

### 3.6 Unidad de turbidez

La unidad de turbidez está definida en la ISO 7027<sup>[10]</sup>. La turbidez puede ser medida en unidades de atenuación de formacina (FAU) si el aparato mide radiación atenuada, o en unidades nefelométricas de formacina (FNU) si se mide radiación difusa. La unidad puede ser reproducida preparando una disolución madre específica, cuya turbidez sea 400 en FAU o en FNU. La disolución madre puede ser diluída para obtener un juego de soluciones patrones de turbidez en el rango de interés.

### 3.7 Escalas de dureza

La dureza de un material es una propiedad tecnológica, práctica importante. Las escalas Rockwell, Brinell, Vickers y Knoop, ampliamente usadas en la industria, son escalas convencionales. Los medios para transferir la unidad desde los aparatos patrones hasta los instrumentos de los usuarios, no están considerados como materiales de referencia, pero sí como medidas materializadas. Estas medidas (bloques normalizados) deben ser verificados de acuerdo con las RI OIML 9, 10, 11 y 12. El estudio del papel que ellos juegan está fuera del alcance de esta Guía.

Existen otros métodos normalizados (por ejemplo, Martens, Shore, Jones, Sward, Hannemann) para la medición de dureza; estos están mayormente relacionados con los aparatos utilizados y no están basados en materiales de referencia.

### 3.8 Poder de endurecimiento de los carbones por el método Roga

El ensayo Roga es ampliamente usado para la clasificación de carbones duros. El ensayo está normalizado en muchos países y se también describe en la ISO 335<sup>[11]</sup> El método de medición y los accesorios necesarios de medición están estrictamente establecidos. El ensayo Roga está basado en un material de referencia patrón, el cual es una antracita de propiedades físicas y composición definidas. Por otra parte, algunas normas de especificaciones, por ejemplo, la húngara, se refiere a una antracita de referencia determinada.

Lo más notable de la determinación es que el material de referencia y la muestra a medir han sido primeramente mezclados y endurecidos juntos. El índice de Roga puede ser calculado a partir del resto del material después del proceso de medición.

**Anexo A**  
(informativo)

**Bibliografía**

- [1] ISO Guía 35:1985, Certificación de materiales de referencia. Principios generales y estadísticos.
- [2] BIPM/IEC/ISO/OIML. Vocabulario internacional de términos generales y básicos en metrología [VIM]. 1984.
- [3] ISO Guía 30 : 1981, Términos y definiciones usados en relación con los materiales de referencia.
- [4] ISO 3534-1 -, Estadísticas - Vocabulario y símbolos - Parte 1: Términos de probabilidad y estadísticos generales. (Revisión de ISO 3534 : 1977. Por publicarse).
- [5] ISO 5725 : 1986, Precisión de los métodos de ensayo - Determinación de la repetibilidad y reproducibilidad para un método normalizado de ensayo en ensayos interlaboratorios.
- [6] IUPAC. Materiales de referencia recomendados para la reproducción de propiedades físico-químicas. K.N. Marsh (editor). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- [7] ISO 5163 : 1977, Combustibles tipos de motores y aviación - Determinación de características de choque - Método del motor.
- [8] ISO 5164 : 1977, Combustibles para motores - Determinación de las características de choque - Método de investigación.
- [9] ISO 2173 : 1978, Productos de frutas y vegetales - Determinación del contenido de sólidos solubles - Método refractométrico.
- [10] ISO 7027 : 1984, Calidad del agua - Determinación de turbidez.
- [11] ISO 335 : 1974, Carbón duro - Determinación del poder de endurecimiento - Ensayo Roga.

**Lectura adicional**

ISO Guía 31 : 1981, Contenidos de los certificados de los materiales de referencia.

ISO Manual 3 : 1981, Métodos estadísticos