

# TrainMiC® Presentations Translated in Spanish

*Ewa Bulska, Ricardo Bettencourt da Silva,  
Martina Hedrich, Bertil Magnusson,  
Nineta Majcen, Snježana Marinčić,  
Ioannis Papadakis, Marina Patriarca,  
Emilia Vassileva, Philip Taylor*

Translated by:  
Antonio Canals, Montserrat Hidalgo, Carlos  
Moreno, José María Orea, Gorka Arana

2014



Report EUR 26584 ES

**European Commission**

Joint Research Centre  
Institute for Reference Materials and Measurements

**Contact information**

TrainMiC secretariat  
Address: Joint Research Centre, Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium  
E-mail: [jrc-irmm-trainmic@ec.europa.eu](mailto:jrc-irmm-trainmic@ec.europa.eu)  
Tel.: +32 14 571 608  
Fax: +32 14 571 863

JRC Science Hub  
<https://ec.europa.eu/jrc>

**Legal Notice**

This publication is a Technical Report by the Joint Research Centre, the European Commission's in-house science service. It aims to provide evidence-based scientific support to the European policy-making process. The scientific output expressed does not imply a policy position of the European Commission. Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of this publication.

JRC89348

EUR 26584 ES

ISBN 978-92-79-38207-9 (PDF)  
ISBN 978-92-79-38208-6 (print)

ISSN 1018-5593 (print)  
ISSN 1831-9424 (online)

doi:10.2787/94859

Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014

© European Union, 2014

Reproduction is authorised provided the source is acknowledged.

**Abstract**

TrainMiC® is a European programme for life-long learning about how to interpret the metrological requirements in chemistry. It is operational across many parts of Europe via national teams. These teams use shareware pedagogic tools which have been harmonized at European level by a joint effort of many experts across Europe working in an editorial board. The material has been translated into fourteen different languages. In this publication, TrainMiC® presentations translated in Spanish language by the Spanish TrainMiC® team are published.

## Table of Contents

1. Introduction .....	4
1.1 What is TrainMiC®? .....	4
1.2 Training material .....	4
2. Short description of translated TrainMiC® presentations.....	5
2.1 TrainMiC®: Introduction to metrology in chemistry.....	5
2.2 TrainMiC®: Traceability of measurement results.....	5
2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures .....	6
2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation .....	6
2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry.....	6
2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials.....	6
2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons .....	7
3. TrainMiC® Presentations in Spanish.....	8
3.1 Introduction to metrology in chemistry in Spanish.....	8
3.2 Traceability of measurement results in Spanish.....	26
3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Spanish .....	40
3.4 Uncertainty of measurement: principles in Spanish.....	59
3.5 Statistics for analytical chemistry in Spanish.....	92
3.6 Selection and use of reference materials in Spanish.....	117
3.7 Interlaboratory comparisons in Spanish .....	137

# 1. Introduction

## 1.1 What is TrainMiC®?

TrainMiC® is a life-long learning programme providing European-wide, harmonised training in metrology in chemistry. It aims to improve the quality of analytical results by training laboratory practitioners in reference, designated and control laboratories and within the inspection authorities on how to interpret the metrological requirements of the ISO/IEC-17025 for chemical and bio-analytical measurements in different sectors (environment, food, consumer protection, etc.).

The programme operates via a network of about 90 authorised trainers who have signed a licence agreement with the commission. The JRC-IRMM manages the programme, provides training of new trainers and organises customised training events in support of EU policies focusing on needs linked to the single market and external trade (European Neighbourhood Policy), security and consumer protection. About 500 practitioners are trained every year.

To-date, the TrainMiC® programme has reached more than 8400 practitioners in 35 countries. Training material has been translated into 14 languages and national TrainMiC® teams are operational in 26 countries. The programme has become a sustainable platform for technical and scientific harmonisation opening the way to collaboration across Europe and beyond.

## 1.2 Training material

TrainMiC® training material consists of nine modules, a growing library of practical examples and mini-case studies. The licensed trainers can access a restricted information platform to download training material. The trainers use presentations to provide theoretical training covering the topics related to metrology in chemistry and the requirements of the related standards and guidelines (e.g. ISO/IEC-17025, ISO Guides 34 and 35 and ISO-17043).

The presentations are prepared, updated and approved by the TrainMiC® editorial board. All presentations have speaker's notes, to assist the authorised TrainMiC® trainers to give a harmonised interpretation of the material.

TrainMiC® examples complement the presentations and provide practical exercises for different areas of application e.g., environmental analysis, clinical analysis, and food safety and quality. They are organised according to a standardised template and consist of three parts i.e. traceability, validation and uncertainty estimation. These examples are developed by authorised trainers and are accepted by the editorial board and published after a peer-review procedure.

The production of training material is a collaborative effort of many individuals, and therefore the copyright is established at the European level and is with the European Union. The material can be used by others in a non-profit manner, after prior consent by the TrainMiC® management board.

The modules in presentation format are:

- Introduction to metrology in chemistry
- Traceability of measurement results
- Single laboratory validation of measurement procedures
- Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation
- Statistics for analytical chemistry
- Selection and use of reference materials
- Interlaboratory comparisons
- Internal quality control
- Sampling as a part of measurement procedure

One module is available in e-learning format:



- Single laboratory validation of measurement procedures (e-learning module and mini-game)
- Books of examples and with training modules have also been published:
- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 1*
    - EX 06 Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry by Veselin Kmetov, and Emilia Vassileva
    - EX 10 Determination of Calcium in Serum by Spectrophotometry by Steluta Duta and Philip Taylor
    - EX 08 Determination of Radium in Water by  $\alpha$ -Spectrometry by Ljudmila Benedik, Urška Repinc and Monika Inkret
    - EX 04 Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry by Allan Kunnappas, Koit Herodes and Ivo Leito
    - EX 07 Determination of Ammonium in Water by Flow Analysis (CFA) and Spectrometric Detection by Bertil Magnusson
  - *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 2*
    - EX 22 Simultaneous Determination of Retinol and  $\alpha$ -Tocopherol in Human Serum by HPLC with UV and Fluorimetric Detection by Antonella Semeraro, Ilaria Altieri, Elena Amico di Meane, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Antonio Menditto, Marina Patriarca, Giancarlo Pistone and Michela Segà;
    - EX 17 Determination of Cyclamate Concentration in Soft Drinks by a High Performance Liquid Chromatographic Method by Gordana Horvat and Snježana Marinčić;
    - EX 25 Determination of Arsenic in Ground Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry (Hydride Technique) by Nada L. Lazić and Jelena Bebić;
    - EX 16 Determination of Sodium Chloride in Milk Products by Volhard's Method by Tidža Muhić-Šarac, Munir Mehović and Mustafa Memić;
    - EX 09 Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Waste Water by Brigita Tepuš and Marjana Simonič.
  - *Analytical Measurement: Measurement Uncertainty and Statistics* edited by Nineta Majcen and Vaidotas Gegevičius

## 2. Short description of translated TrainMiC® presentations

### 2.1 TrainMiC®: Introduction to metrology in chemistry

The quality of chemical measurements is an important issue in today's world influencing quality of life, border-cross trade and commerce. On an international scale, the world of chemical measurements is undergoing major changes. Over a decade initiatives have been taken at an international level and across the measurement sectors to ensure that the measurement science issues are applied in a systematic way. This is done to improve the quality of chemical measurement results and thus make them acceptable everywhere. Only in relatively recent years have the principles of measurement science (metrology) in chemistry received the attention they should. This does not replace the need for many aspects of quality assurance, but compliments this, i.e. bringing a solid foundation to build on. In the past, emphasis has been nearly exclusively on quality management systems and accreditation. Today, the spotlight is finally back on the basics in measurement science.

TrainMiC® applies the principles of the International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, VIM (ISO, 1993, ISBN 92-67-01075-1) and the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, GUM (ISO, 1993, ISBN 92-67-10188-9).

### 2.2 TrainMiC®: Traceability of measurement results

In this presentation, various issues concerning traceability of chemical measurement results are addressed. According to VIM, "traceability" means "properties of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties". Therefore, every link in the traceability chain should consist of

comparisons that are essentially measurements in accordance with the above-proposed meanings, which include the validation of the measurement procedure and the use of reference materials. Not all-chemical measurements are, or should be, traceable to the mole. Other stated references are accepted as well.

### **2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures**

Validation of a measurement procedure can be regarded as one of the most important parts of everyday laboratory work. In choosing the most promising candidate method, one should consider the expertise in the laboratory, whether it is used routinely and whether the chosen method is fit for the intended purpose. Validation of the measurement procedure increases confidence for users of the measurement procedure and measurement results, and provides information on procedure performance characteristics. According to ISO/IEC 17025 the confirmation of validated procedures is required.

### **2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation**

Measurement uncertainty is an important ISO/IEC 17025 requirement. Two TrainMiC presentations are dedicated to the uncertainty of measurement results. The first one (Principles) focusses on the general understanding of the uncertainty concept, highlighting that the aim of uncertainty evaluation is to be able to make reliable decisions. The second presentation (Approaches to evaluation) explains and demystifies the approach of the ISO-GUM (Guide to expression of uncertainty in measurement) to estimate and report the uncertainty of a measurement result obtained following a specific measurement procedure. A clear description of all steps needed for uncertainty evaluation is presented with the respective examples. The modelling approach for estimation of measurement uncertainty is compared with single laboratory validation and interlaboratory validation approaches. This presentation gives guidance on selection of approach for different purposes and draws attention to critical issues when applying various approaches.

### **2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry**

In this presentation, statistical concepts which provide the necessary foundations for more specialised expertise in any area of chemical analysis are briefly discussed. The selected topics (regression and correlation, linear regression, calibration, residuals and residual analysis) illustrate the basic assumptions of most analytical methods and are necessary components of our general understanding of "quantitative analysis". Further information mostly on the functional aspects on the concepts widely used for validation of analytical methods as  $\alpha$  and  $\beta$  errors, limit of detection, control charts are presented. The simplest form of the analysis of variance (ANOVA) - one way ANOVA is also given. The aim of this presentation is to make the users familiar with the basics of applied statistics, help them to design and conduct their experiments properly and extract as much information from the results as they legitimately can.

### **2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials**

In this presentation, definition, types of certified reference materials (CRMs), their production and use are discussed and critically evaluated, again with a number of examples. The properties of different CRMs, pure substance for calibration, pure substance for matrix matching as well as matrix CRMs are discussed. Several comments on the production procedure and requirement are given as the user of CRMs should be aware of the fact that making CRMs is not a trivial task, but needs skills and a proper installation for production. The user should also know how to look for the most appropriate CRMs and need to be aware that producers should provide respective information on traceability, which should be stated and demonstrated. It is concluded that a high quality CRM should have a stated traceability of the certified value, state an ISO-GUM uncertainty of the certified value, both should be

demonstrated, and preferably be produced according to a method described under ISO Guide 35.

## **2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons**

The aim of this presentation is to focus on the different kinds of interlaboratory comparisons (ILCs) and/or proficiency tests (PTs). The goal is to demonstrate that participating in ILCs or PTs enables a laboratory to demonstrate its ability to make a specific measurement and should lead to improved quality of results. The results from ILCs or PTs are of crucial interest for laboratories as these provide clear information of its ability to provide reliable results to its customers. It would be pointed out that the participation is either voluntary or forced by external requirements (e.g. legal, accreditation, control bodies). Most ILCs and PT schemes involve comparison of participants' results with an assigned value, which has been delivered by a reference laboratory, a sub-group of participants, consensus from the overall population of test results or by some other means. Corrective actions after participation to ILCs are also briefly discussed.

### 3. TrainMiC® Presentations in Spanish

#### 3.1 Introduction to metrology in chemistry in Spanish



## Introducción a la Metrología en Química

*Construyendo una infraestructura sólida  
para las mediciones químicas*

© Comunidades europeas, 2003-2007



Este curso es para personas que ...

- **Realizan mediciones** que
  - Cruzan los límites entre laboratorios  
(p.e. bases de datos de resultados compartidas)
  - Cruzan fronteras nacionales  
(p.e. comercio)
  - Se utilizarán en contextos legales  
(p.e. laboratorios de control, agencias oficiales)
- **Venden** (o piensan vender) servicios de análisis químico
- **Enseñan** sobre el tema
- Se dedican al **asesoramiento técnico**

- ¿Qué es la Metrología en Química?
- ¿Para qué se necesita?
- ¿Cuáles son las diferencias con la Metrología en Física?
- Muestra por qué es importante
- Cómo puede implementarse
  - Define un lenguaje común
  - Define procedimientos comunes
- Calidad de los resultados de las mediciones

El nuevo enfoque global de CIPM-MRA:  
*enfocado a metrología y a integración*

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 3

**Metrología = Ciencia de las Mediciones**

Se trata de **comprender** el procedimiento de medición

*(no de medir con la menor incertidumbre posible)*

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 4

Las sociedades modernas utilizan las mediciones

- en tecnología
- en comercio
- en la preparación de normativas

(aproximadamente el 40% de las directivas de la UE conllevan mediciones)

**¡La Metrología es importante  
y la CE la apoya!**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 5

## El Enfoque Metroológico

Enfoque en Química Analítica



Tradicional



**Metrológico**

Algunos principios:

- Permanecen iguales ...
- Son mejorados
- Son transformados

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 6



- ☹ Mi resultado es correcto, pero no necesito demostrarlo
- ☹ No es necesario declarar y demostrar la trazabilidad
- ☹ No es posible escribir la ecuación de un modelo
- ☹ No es posible usar un sistema común para estimar la incertidumbre
- ☹ Cuanto menor sea el número que sigue a mi " $\pm$ ", mejor es mi laboratorio
- ☹ Llevo haciendo esto mucho tiempo y sé lo que hago

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 7

- **Información limitada:** "la verdad" sólo existe teóricamente, ya que sólo podemos aproximarnos a ella
- **Realismo:** haz lo que puedas hacer, aunque nunca podrá ser perfecto
- **Transparencia:** documentar de forma abierta, sin dejar nada fuera
- **Revisión crítica:** nunca aparecerán problemas si no examinamos de forma crítica
- **Estandarización/unificación** de lenguaje y prácticas entre disciplinas y sectores

**Esfuézate en la mejora continua**

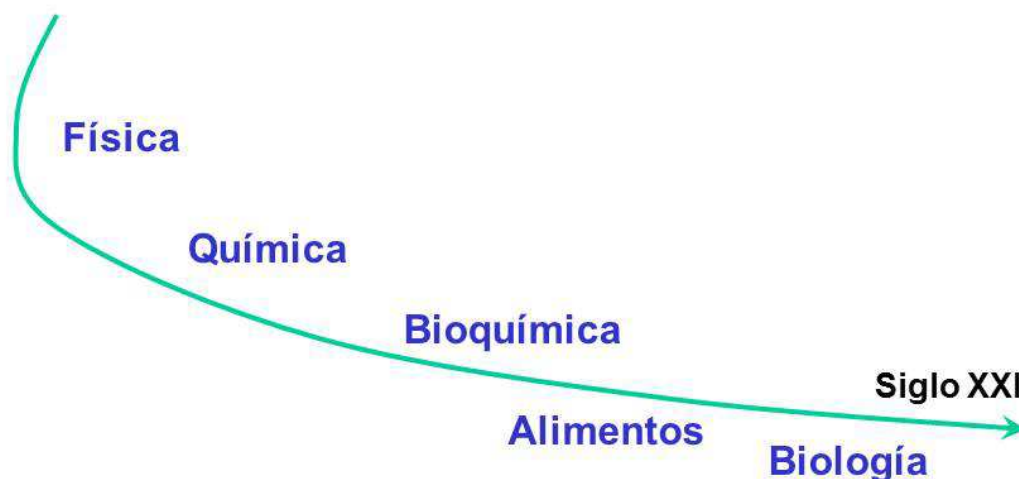
30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 8

¿Qué estás queriendo medir?

¿Cuál es tu **mensurando**?



30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 9

Laboratorio proporciona resultados al Cliente

*Resultado = valor ± incertidumbre*

**¿Trivial?**

- Incertidumbre expresa la fiabilidad intrínseca del resultado
- ISO-GUM → Forma más habitual de estimar la incertidumbre
- Terminología unificada → Vocabulario En Mediciones (Vocabulary In Measurement, VIM)

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 10



## Tradicional

- Trazar las mediciones respecto a alguna medición estándar local es suficiente
- Cada sector decide cómo expresar la incertidumbre
- La repetición de mediciones nos da toda la información necesaria

## Nuevo

- ✓ Indicar, establecer y demostrar la trazabilidad
- ✓ Incertidumbre GUM → enfoque estandarizado entre sectores
- ✓ La fiabilidad no mejora por simple repetición de mediciones

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 11

1. Relacionado con los fundamentos de la Química Analítica
2. Necesidad para obtener resultados con buena calidad
3. Es responsabilidad de todos los laboratorios que realicen mediciones

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 12

**MeF:** Suele depender de mediciones directas

→ en gran medida “**independiente de la muestra**”  
(longitud, masa, temperatura, ...)

**MeQ:** varios factores afectan a la calidad de los resultados

→ fuertemente “**dependiente de la muestra**”

Concentración de Cd en..

- ✓ agua de mar
- ✓ suelos
- ✓ sangre
- ✓ alimentos infantiles

**Diferencia**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 13

**MeF:** Medición física= comparación de una magnitud (p.e. temperatura),  
⇒ relación a una unidad (p.e. K)

*Factor principal:* calibración (del equipo)

**semejanza**

**MeQ:** Medición Química = comparación de una cantidad de analito  
(p.e. [DDT] en leche),  
⇒ relación a una unidad (p.e. mol/kg; mg/kg)

*Factores principales:* muestreo, extracción de DDT,  
disoluciones de calibrado, digestión de la matriz, y ...  
calibración (del equipo)

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 14

**“Medición”**: determinación de un valor de una magnitud

**“Mensurando”**: aquello que intentamos medir

**“Analito”**: el compuesto, especie química, que medimos

**“Modelo”**: la ecuación que usamos para calcular el resultado final  
(¡siempre usamos uno!)

Este modelo es una descripción (*aproximada*) de la realidad

[VIM, 1993]

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 15

Magnitud	Analito	Mensurando	Unidad	Referencia establecida
Fracción de masa, p/p	DDT	p/p (DDT) en suelo	ng/kg	SI
Concentración, c	Pb	c(Pb) en agua residual	ng/L	SI
Cuenta	E. Coli	Número de E.Coli por unidad de superficie	m <sup>-2</sup>	SI
Actividad	amilasa	A(amilasa)	Katal	SI
pH	iones H <sup>+</sup>	a(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) en agua residual	Unidades de pH	Escala de pH
Dureza del agua	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> concentración	grado	Escala de dureza de agua
Octanaje		Número de Octanos	Número de Octanos	Escala de números de Octanos

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 16

- ☑ Preparación de la muestra en el laboratorio  
(muestreo, digestión, preconcentración, separación, dilución, ...)
- ☑ Calibración
- ☑ Mediciones (Instrumentales)
- ☑ Evaluación crítica de los valores obtenidos
- ☑ Presentación de resultados: valor  $\pm$  incertidumbre

*¡Ten cuidado con el almacenamiento y manipulación de las muestras!*

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 17

Calidad de los resultados de mediciones  
químicas actualmente

- 💣 ¡Una afirmación no es una prueba demostrada!
- 💣 No mirar sólo a sistemas y procesos (p.e. sistemas de gestión de la calidad, estándares escritos), sino también a los **RESULTADOS**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 18



- ...si usamos un sistema de gestión de la calidad en el laboratorio, *automáticamente* obtenemos resultados de mayor calidad ...
- ...si usamos estándares escritos, *automáticamente* obtenemos resultados de mayor calidad ...
- ...si usamos un CRM, *automáticamente* obtenemos resultados de mayor calidad ...

... ¡algunos de los conceptos simplistas para conseguir mediciones químicas de mayor calidad!

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 19

Concentración de plomo en vino (IMEP-16)



Directiva EC 2001/22  
Regulación EC 2676/90  
Regulación EC 466/2001

⇒ *valor umbral: 0,2 mg Pb Kg<sup>-1</sup>*

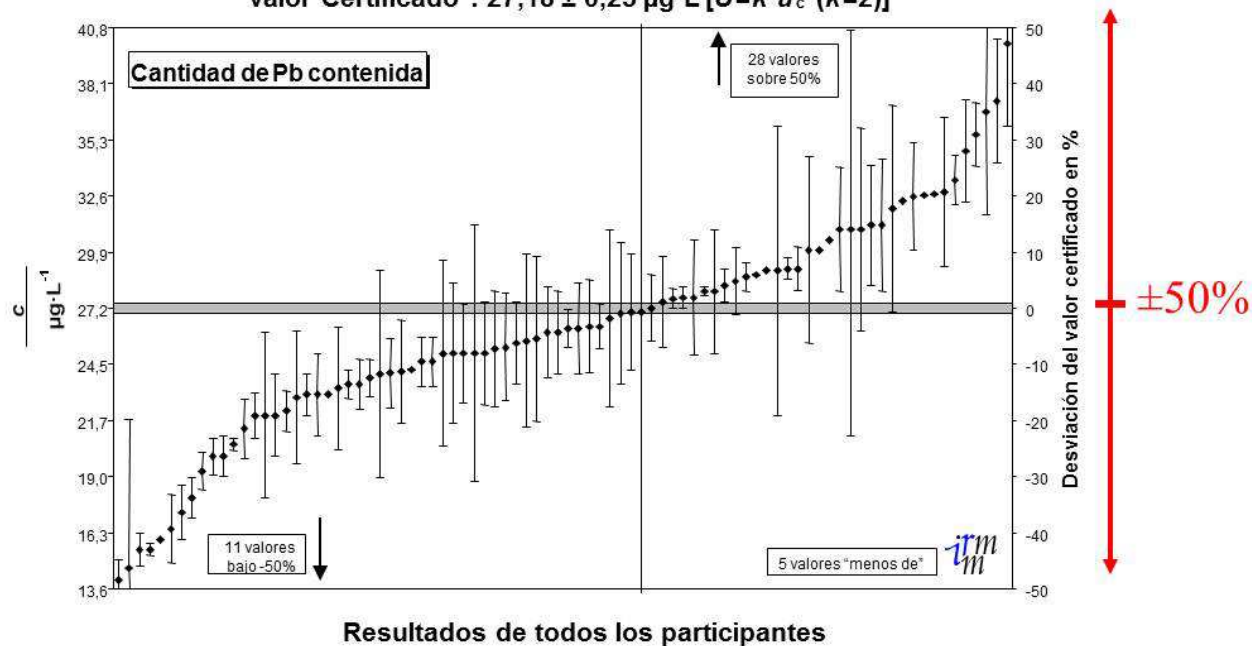
30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 20

**IMEP- 16: Pb en vino**

Valor Certificado :  $27,18 \pm 0,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [ $U=k\cdot u_c$  ( $k=2$ )]

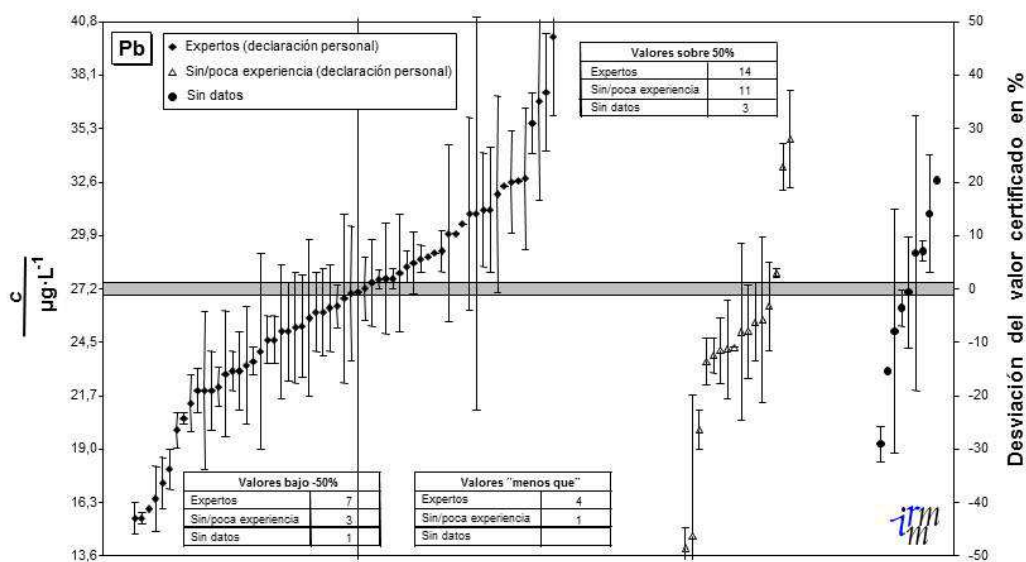


30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 21

Experto - Inexperto

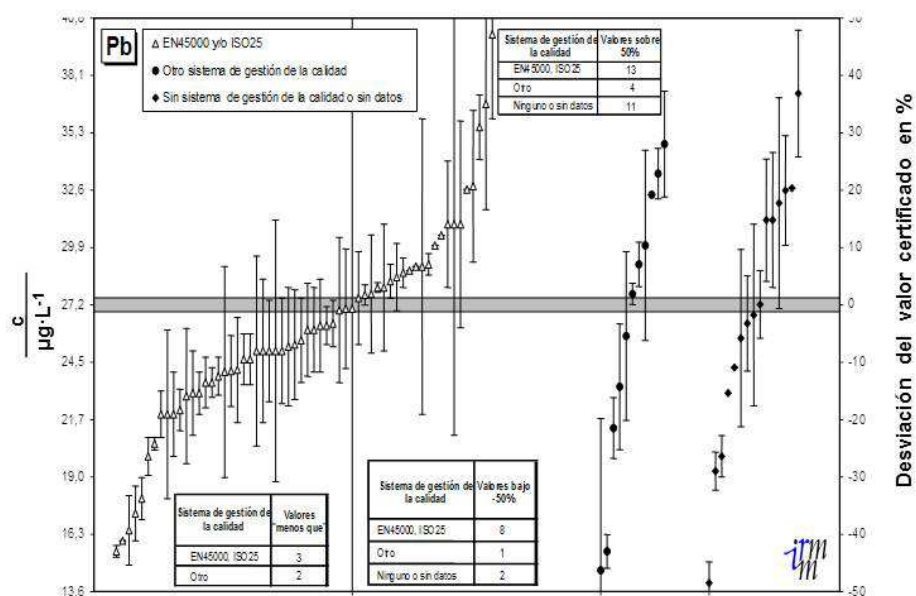


**No hay diferencia**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 22

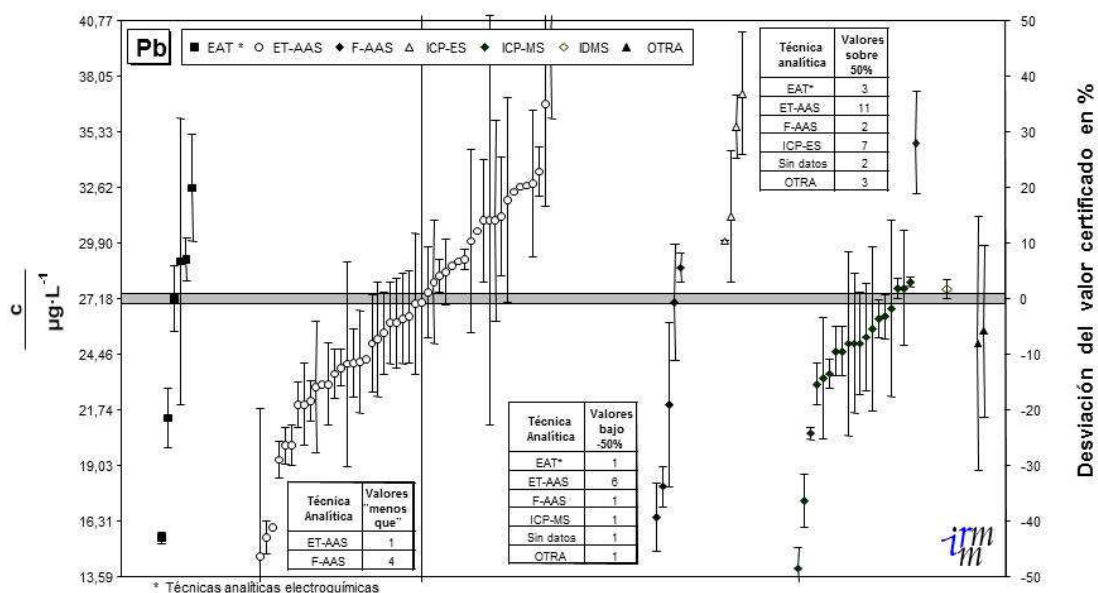


**No hay diferencia**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 23

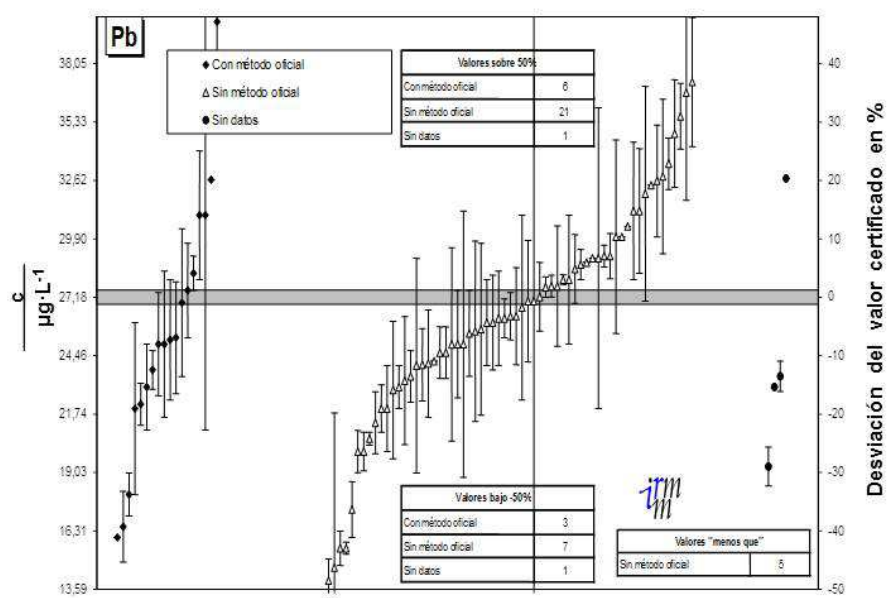


**No hay diferencia**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 24



**No hay diferencia**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 25

- Hay ciertos aspectos básicos que son aplicables a cualquier medición (también química)
- Esto influye en la forma de organizarse los científicos que trabajan en mediciones (preferentemente NO a nivel de sector por sector)
- Un laboratorio también necesita actuar conjuntamente, como un todo
- Nada es mejor que una prueba experimental para sustentar una afirmación

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 26



### Requisitos de gestión

- Experiencia/entrenamiento del Personal
- Control de Documentos
- Control de Registros
- Recepción de Instrumentos
- Responsabilidades

### Requisitos técnicos

- Procedimientos Validados
- Uso de CRMs
- Estimación de Incertidumbre
- Trazabilidad de resultados
- Comparaciones Inter-Laboratorios

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 27

### "El arte" de la Metrología

- ✓ Elegir el sistema de medición correcto, seleccionar un procedimiento validado y demostrarlo/confirmarlo
- ✓ Describir el sistema de medición correctamente (ecuación de medida)
- ✓ Establecer la referencia frente a la cuál se verificará la trazabilidad de los resultados, y demostrar cómo
- ✓ Evaluar la incertidumbre de los resultados
- ✓ Seleccionar CRMs útiles y usarlos adecuadamente

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 28

- Iniciativas a escala mundial a través de organizaciones metrológicas
- Bajo el sistema de la *Convención del Metro*
- Enfoque global: establecer un sistema general (en lugar de sector por sector)

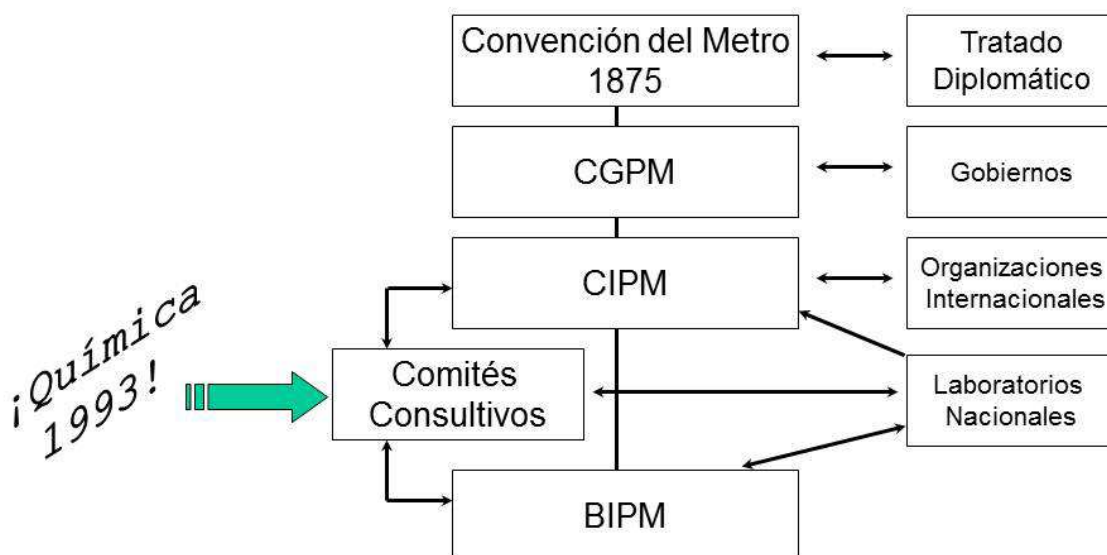
**Metrología: destacando nuevamente los fundamentos y técnicas de medición!**

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 29

### Organización de mediciones a escala internacional



30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 30

Países industrializados establecen:

*"una vez realizadas,  
todas las mediciones  
son aceptadas en cualquier lugar"*

*[firmado en el CIPM, París (Octubre 1999)]*

Fácil de decir, difícil de hacer

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 31



Descargado de  
[www.bipm.fr](http://www.bipm.fr)

**Reconocimiento mutuo**  
de estándares nacionales de medida  
y de certificados de calibración y medición  
emitidos por institutos metrológicos nacionales

París, 14 de octubre de 1999

Comité international des poids et mesures

Bureau  
international  
des poids  
et mesure

Organisation  
intergouvernementale  
de la Convention  
du Mètre

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 32



Acuerdo para el Reconocimiento Mutuo (MRA)  
*Key Comparison Database* del JRCB y BIPM

En la reunión celebrada en París el 14 de octubre de 1999, los directores de los institutos nacionales de metrología (INMs) de los 33 Estados Miembros de la Convención del Metro y representantes de dos organizaciones internacionales firmaron un **Acuerdo para el Reconocimiento Mutuo (MRA) para estándares de medida nacionales y para certificados de calibración y medición emitidos por institutos nacionales de metrología.**

Este Acuerdo para el Reconocimiento Mutuo es una respuesta a la creciente necesidad de poseer un marco abierto, transparente y exhaustivo que proporcione a los usuarios información cuantitativa fidedigna para poder comparar los servicios de metrología nacionales y proveer los principios técnicos para un mayor acuerdo negociado para gestiones internacionales, comercio, en materia de regulación, etc.

Hasta hoy (2007) el CIPM MRA ha sido firmado por los representantes de 67 institutos – de 45 estados miembros, 20 asociaciones de CGPM, y 2 organizaciones internacionales – y engloba a otros 115 institutos designados por las entidades firmantes.

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 33

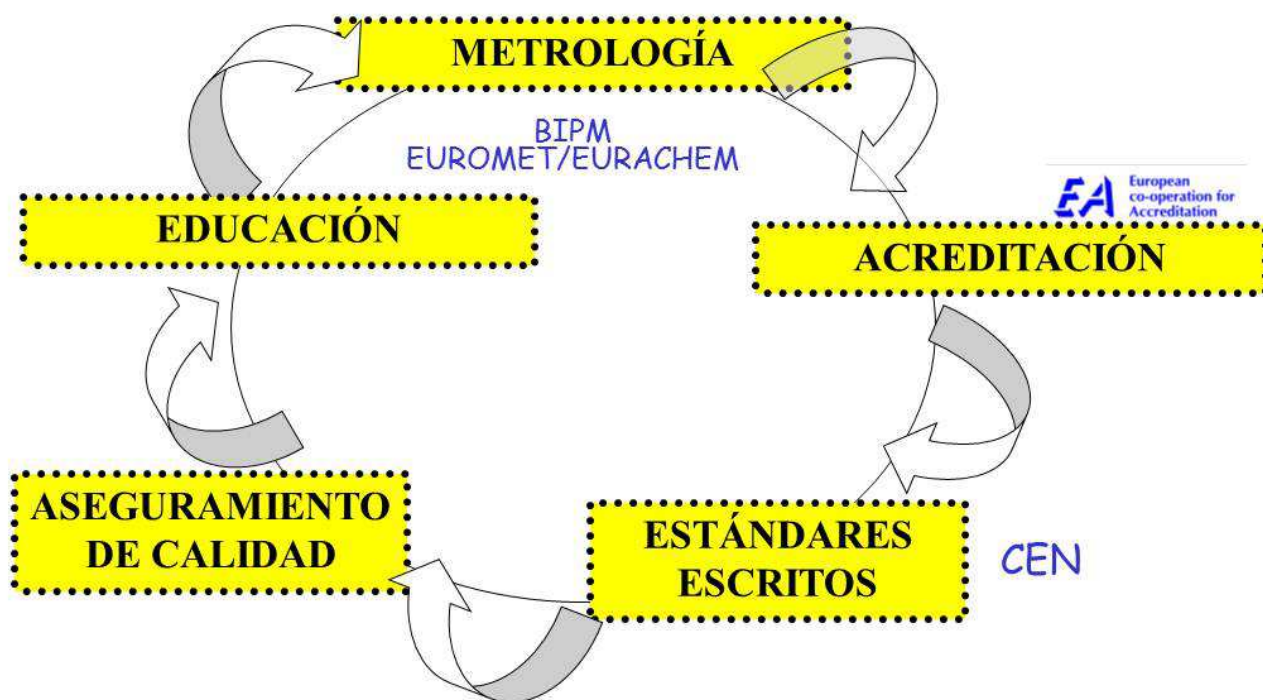
## Organizaciones Metrológicas

- Los Institutos Nacionales de Medida  
(y sus socios en mediciones químicas)
- Organizaciones de Metrología Regionales  
(EUROMET, SIM, APMP ...)
- ☒ Proporcionar productos para expandir la trazabilidad (p.e. un valor relacionado con un CRM o con una medición de referencia)
- ☒ Formación de redes organizadas (p.e. [www.euromet.org](http://www.euromet.org))  
(puede contactarse para información)
- ☒ Transparencia: Necesitan documentar y demostrar habilidad para las mediciones

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 34



30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 35

1) ¿Preguntas?

2) Evaluación del Módulo

30 marzo 2007

MIC-es-2

Diapositiva 36



## **Trazabilidad de los resultados de las medidas**

© Comunidades europeas, 2003-2009



### Objetivo

- ¿Para quién es la trazabilidad?
- ¿Qué podemos aprender de ella?
- ¿Por qué (en qué casos) es necesaria?

- ¿Qué es la trazabilidad?
- ¿Para qué se necesita?
- ¿Cómo establecer la trazabilidad?
- ¿Cómo demostrar la trazabilidad?

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 3

Validación *(método adecuado para su uso)*



**Trazabilidad**  
*(mis resultados son comparables con una referencia común)*

**Estimación de la incertidumbre**  
*(la fiabilidad de mis resultados)*

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 4



**NO** queremos decir:

- ☒ ... trazabilidad de la muestra en el laboratorio
- ☒ ... trazabilidad de documentos en un sistema de archivos

Queremos decir:

Trazabilidad de ...

- ... resultados de medidas, p.e. concentración de plomo (mg/l) en agua potable
- ... valores de referencia, p.e. valores de referencia de un material de referencia

**No** se establece respecto a :

- ☒ ... método, sino al *resultado* obtenido con un método

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 5

Queremos decir:

Trazabilidad a ...

- ... referencias establecidas
- p.e. valor certificado de un material de referencia
- p.e. definición de una unidad del SI

**NO** se establece respecto a:

- ☒ ... institución, sino al resultado de una institución
- ☒ ... calibrante (kit análisis clínico), sino al valor de referencia del calibrante



## Trazabilidad metrológica

es la propiedad de un resultado de una medida por la cual se le puede relacionar con una referencia, a través de una documentada cadena ininterrumpida de calibraciones en la que todas contribuyen a la incertidumbre de la medida.

1

2

3

4

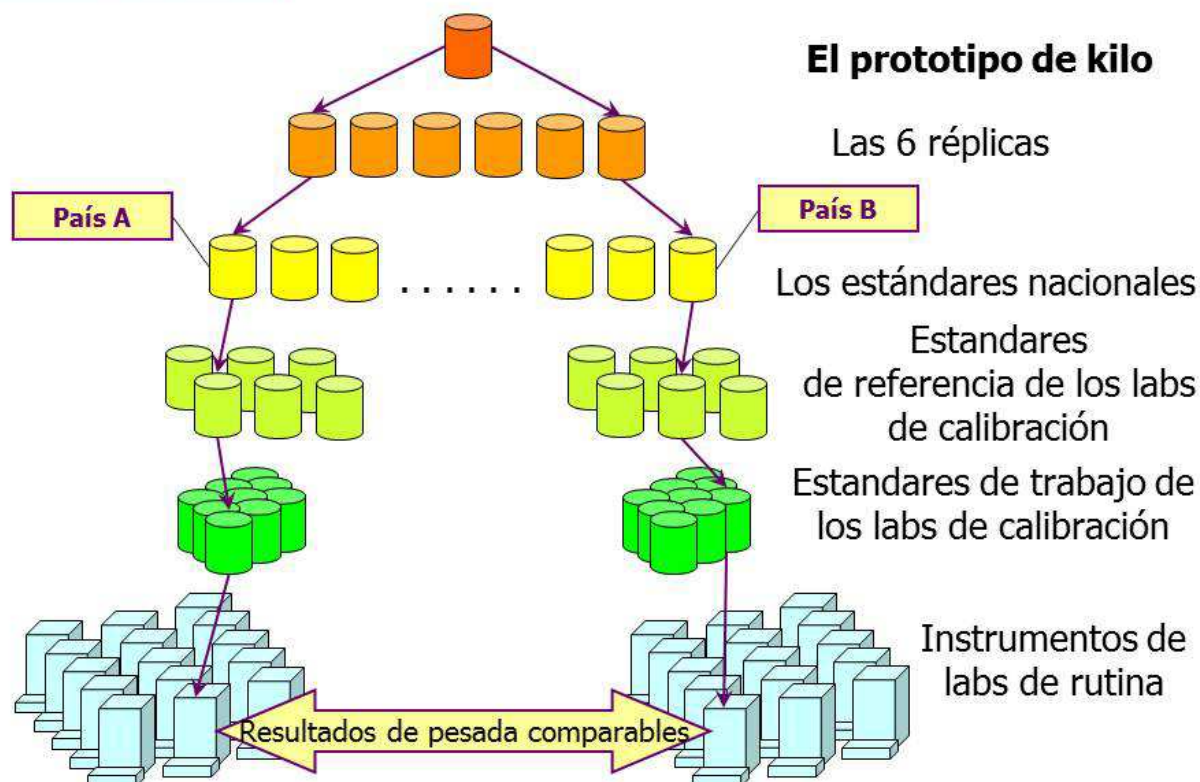
[VIM3, 2.41]

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 7

## Trazabilidad de medidas de masa



10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 8

Trazabilidad a la misma  
**referencia establecida**  
tiene una importancia esencial para la  
**comparabilidad de los resultados.**

Comparabilidad: Para ser capaz de comparar los resultados de medidas de distintos laboratorios tienen que ser fiables y trazables a una referencia común. Esto tiene una importancia **fundamental** si sobre esta base se van a tomar decisiones legales o económicas (p.e. sobrepasar un valor límite, fracción valiosa de una mena, ...)

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

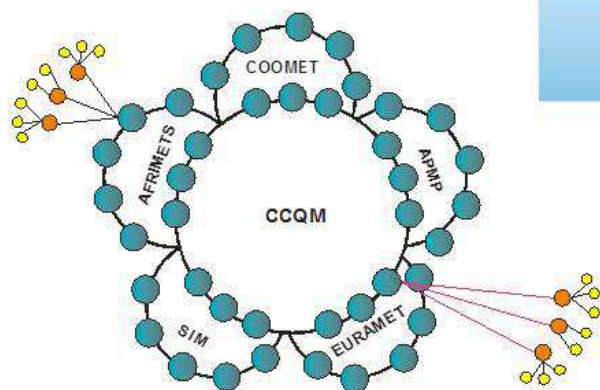
Traceability-es-4

diapositiva 9

## International traceability



[Metrology in Short, 2008]

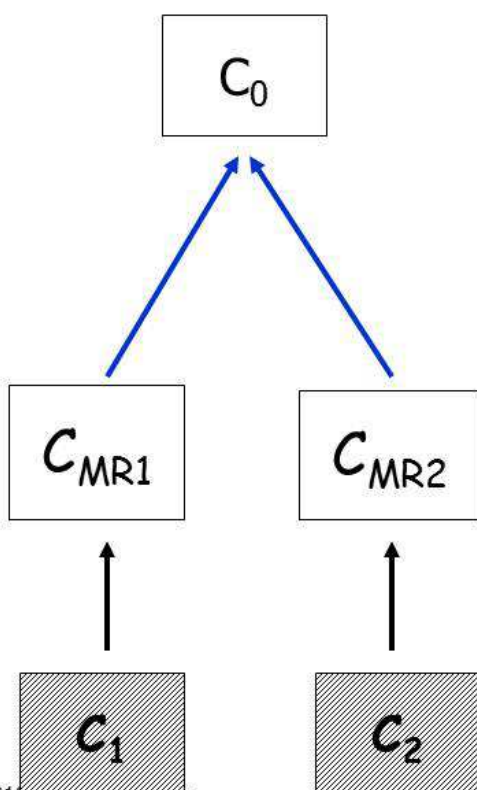


10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 10

## Referencia estándar común



Sí, a través de una referencia común

¿son  $C_1$  y  $C_2$  comparables?

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 11

## Referencia

*Sólo se obtienen comparaciones correctas entre medidas cuando los resultados se expresan en las mismas unidades (escala de medida)*

- Unidades SI ( $m$ ,  $kg$ ,  $s$ ,  $A$ ,  $K$ ,  $mol$ ,  $cd$ ) o su combinación
- A una referencia internacionalmente reconocida (si no SI), como:
  - ✓ escala delta para medidas isotópicas
  - ✓ escala de pH
  - ✓ escala de octanaje para combustibles
  - ✓ escala de color CIE (medidas espectrofotométricas de la luminosidad de un color)



Analito: Aquello que es sujeto de una medida [GLP]  
*una sustancia para ser medida, p.e. colesterol*

Mensurando: Magnitud sometida a medida [VIM,2.6]  
p.e. concentración de colesterol en suero

–**Validación y trazabilidad** están muy relacionadas  
*la validación es parte del establecimiento de la trazabilidad*

–**Trazabilidad e incertidumbre** están muy relacionadas  
*cadena de comparaciones "ininterrumpida" y propagación de la incertidumbre "ininterrumpida"*

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 13

Magnitud	Analito	Mensurando	Unidad	Referencia establecida
Fracción de masa, p/p	DDT	p/p (DDT) en suelo	ng/kg	SI
Concentración, c	Pb	c(Pb) en agua residual	ng/L	SI
Cuenta	E. Coli	Número de E.Coli por unidad de superficie	m <sup>-2</sup>	SI
Actividad	amilasa	A(amilasa)	Katal	SI
pH	iones H <sup>+</sup>	a(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) en agua residual	Unidades de pH	Escala de pH
Dureza del agua	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> concentración	grado	Escala de dureza de agua
Octanaje		Número de Octanos	Número de Octanos	Escala de números de Octanos

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 14

Declarar  
&  
Establecer  
&  
Demostrar

... es una afirmación

... es lo que hago en mi lab.

... y puedo demostrarlo

... Trazabilidad

10 febrero 2010 © Comunidades  
europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 15

Estableciendo la trazabilidad

## Trazabilidad

- debe ser establecida **para cada** magnitud de entrada especificada en el procedimiento / ecuación modelo
- establecida por **calibración** con estándares apropiados

10 febrero 2010 © Comunidades  
europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 16

### Calibración:

*Operación que, bajo condiciones especificadas, en un **primer paso**, establece la **relación** entre los **valores de la magnitud con incertidumbre de la medida** proporcionados por estándares de medida y las **correspondientes señales instrumentales** con las incertidumbres de medida y, en un **segundo paso**, utiliza esta información para establecer una **relación** para obtener un **resultado de medida** a partir de una **señal**.*

[VIM3, 2.39]

*Debe ser llevado a cabo mediante estándares de referencia con trazabilidad demostrada e incertidumbre suficientemente pequeña.*

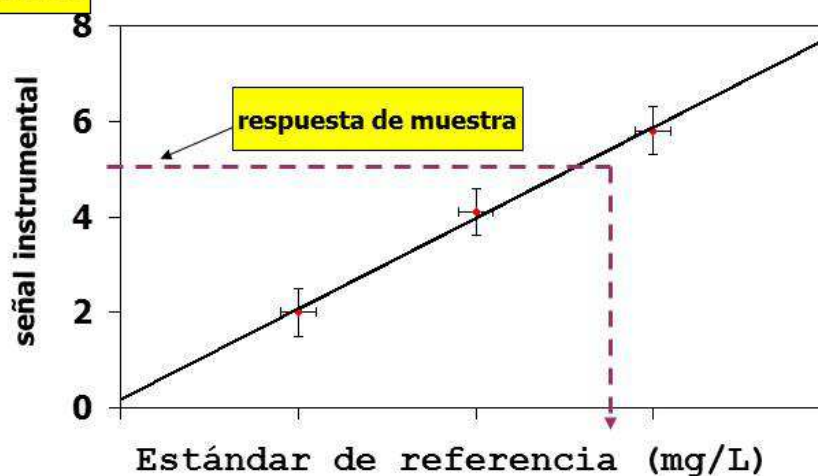
10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 17

### Resultado Trazable a valor de estándar de referencia

¿Preparación de muestra?



¿trazable a? ¿mediante?

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 18





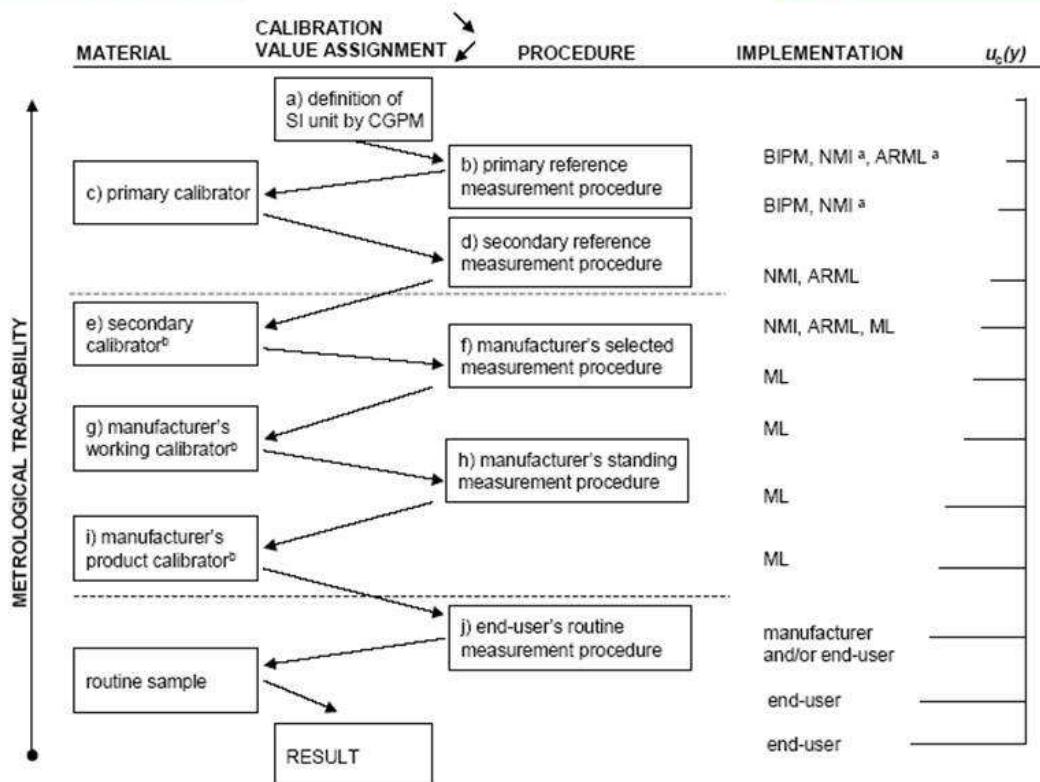
[ILAC-G2:1994]  
Trazabilidad de Medidas

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 19

Trazabilidad en el campo clínico  
según ISO 17511



10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

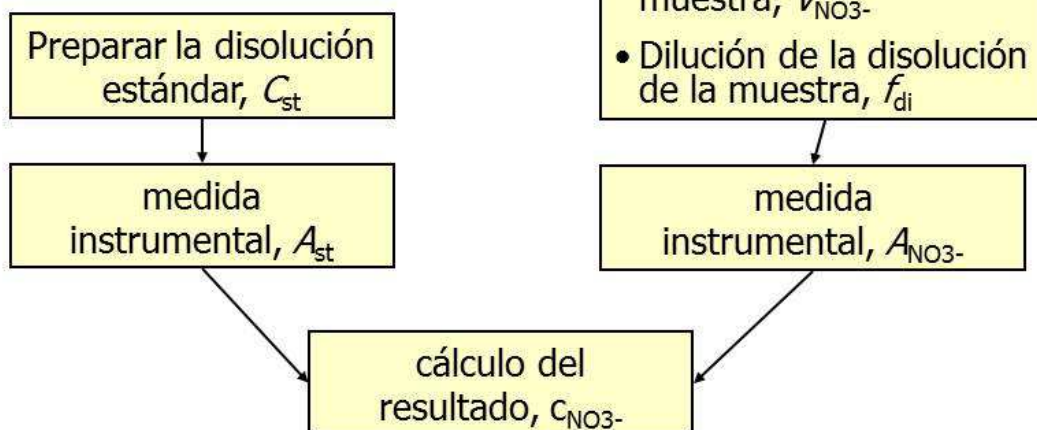
diapositiva 20

- ① Especificar el mensurando
- ② Elegir un adecuado
  - procedimiento de medida
  - ecuación modelo
- ③ Demostrar (en la validación) que:
  - la ecuación modelo es adecuada (todas las influencias significativas se han tenido en cuenta)
  - las condiciones de medida son adecuadas
- ④ Establecer la trazabilidad para cada magnitud involucrada
  - elegir estándares de referencia apropiados
  - calibrar usando los estándares
- ⑤ Evaluar la incertidumbre

[ver EURACHEM/CITAC Guide, 2003 ]

Mensurando, procedimiento de medida ① ②

Determinación de  
**nitrato** por  
cromatografía iónica  
en **material vegetal**





$$c_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

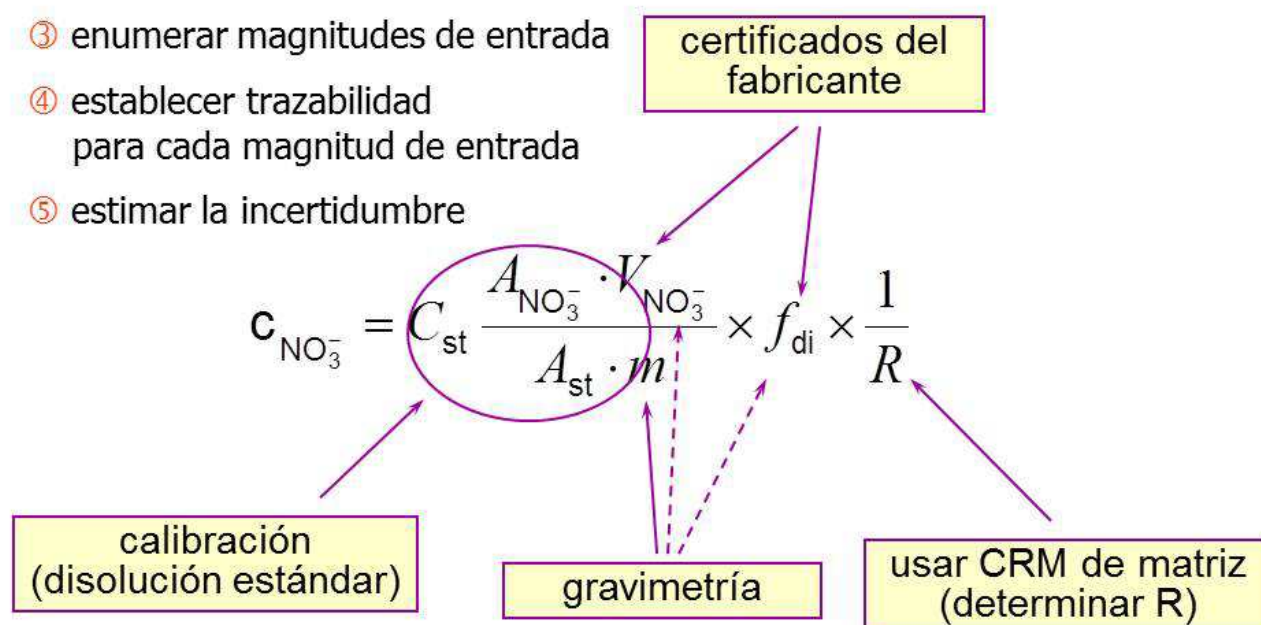
- $c_{\text{NO}_3^-}$  contenido de nitrato en la muestra (mg/g)  
 $C_{\text{st}}$  concentración de nitrato en la disolución patrón (mg/l)  
 $A_{\text{NO}_3^-}$  intensidad de la señal (PA) para la muestra  
 $A_{\text{st}}$  intensidad de la señal (PA) para la disolución patrón  
 $V_{\text{NO}_3^-}$  volumen de muestra (l)  
 $m$  masa de muestra seca (g)  
 $f_{\text{di}}$  factor de dilución (sin unidades)  
 $R$  factor de recuperación (vease: preparación de la muestra)

10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 23

- ① mensurando: contenido de nitrato en plantas
- ② ecuación modelo adecuada
- ③ enumerar magnitudes de entrada
- ④ establecer trazabilidad para cada magnitud de entrada
- ⑤ estimar la incertidumbre



10 febrero 2010 © Comunidades europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 24

**¿Quieres resultados comparables?  
¡Demuestra su trazabilidad!**

10 febrero 2010 © Comunidades  
europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 25

1) ¿Preguntas?

2) Evaluación del modulo

10 febrero 2010 © Comunidades  
europeas, 2003- 2010

Traceability-es-4

diapositiva 26

**Información del copyright**  
© Comunidades europeas, 2003-2009

**La reproducción o traducción de este trabajo sin permiso de las Comunidades europeas va en contra de la ley. Se debe obtener permiso previamente a la reproducción o uso de cualquier parte de este trabajo. Las solicitudes para permisos o más información se deben dirigir a JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.**



## Validación de procedimientos de medidas de un laboratorio

© Comunidades europeas, 2003-2009



### Objetivos

- Mostrar el papel de la validación para sustentar la fiabilidad de las medidas analíticas
- Clarificar los requisitos para la validación de un procedimiento de medida de acuerdo con la ISO/IEC 17025
- Guiar en su implementación práctica



## Validación de los procedimientos de medida

- Terminología
- ¿Qué es?
- ¿Por qué es necesaria?
- ¿Cómo se realiza?
- ¿Cuál es el resultado?

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 3

### Validación

**verificación** de que los requisitos especificados son adecuados para el uso previsto (VIM 3, 2.45)

### Verificación

provision de evidencia objetiva de que se satisfacen los requisitos necesarios (VIM 3, 2.44)

### Validación

es la confirmación mediante el examen y la provision de evidencia objetiva de que se satisfacen los requisitos necesarios para el uso pretendido (ISO/IEC 17025)

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

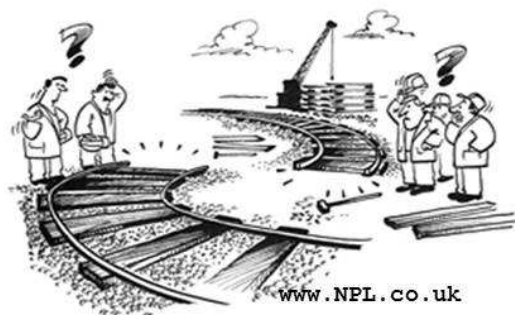
diapositiva 4

- Obtener los requisitos analíticos para el uso previsto
- Determinación de las características del procedimiento
- Comprobar que el procedimiento satisface los requisitos
- Declaración de adaptación para el uso pretendido

¿Por qué lo necesitamos? (1)

- El deber profesional del analista
  - Proporcionar evidencia de que los resultados de las medidas son adecuados para su fin previsto
- Requisitos regulatorios
  - BPL, GMP, directivas ...
- Sistemas de gestión de la calidad, evaluación de conformidad

ISO 9000, **ISO/IEC 17025, ISO 15189**



**Validación** *(método adecuado para su uso)*



**Trazabilidad**  
*(mis resultados son comparables con una referencia común)*

**Estimación de la incertidumbre**  
*(la fiabilidad de mis resultados)*

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 7

¿Qué procedimientos deben ser validados?(1)

**¡Todos los procedimientos!**

Los métodos estándar se consideran validados

**¿Funciona un métodos previamente validado  
“automáticamente en mi laboratorio?”**

- No, tiene que proporcionar evidencia adicional en la aplicación del procedimiento de medida que confirme que se aplica correctamente en el laboratorio

- No estandar
- Desarrollados en el laboratorio
- Métodos estándar utilizados fuera de su ámbito de uso previsto
- Métodos estándar modificados

Se deben estudiar todos los parámetros relevantes del procedimiento

## Extensión de la validación

- La extensión de la validación debe estar de acuerdo con los requisitos del cliente y estar basada en:
  - riesgo de resultados incorrectos
  - coste de una decisión equivocada
  - información disponible
  - conocimiento previo



## ¿Qué se debe validar?

En el laboratorio

- Validación del procedimiento completo *(desde la preparación de muestra hasta la señal medida)*
- Validación el intervalo de concentración completo *(uso pretendido)*
- Validación de todos los tipos de matrices pertinentes

*Poner el esfuerzo donde sea necesario*



30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 11

## ¿Cómo lo hacemos?

- Define el uso previsto
- Define los parámetros que tienen que ser validados y los requisitos para cada parámetro
- Define los experimentos necesarios y los métodos para la evaluación de los datos Estadística
- Realiza los experimentos
- Prepara el informe de validación

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 12

- cumplimiento de la normativa
- mantenimiento de la calidad y control del procedimiento
- tomar decisiones reglamentarias
- apoyo al comercio nacional e internacional
- apoyo a la investigación

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 13

## Parámetros de comportamiento

El procedimiento de validación

- ☐ selectividad
- ☐ linealidad, intervalo de trabajo
- ☐ LOD, LOQ
- ☐ Precisión
- ☐ Veracidad
  - ☐ porcentaje de recuperación
- ☐ robustez

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 14

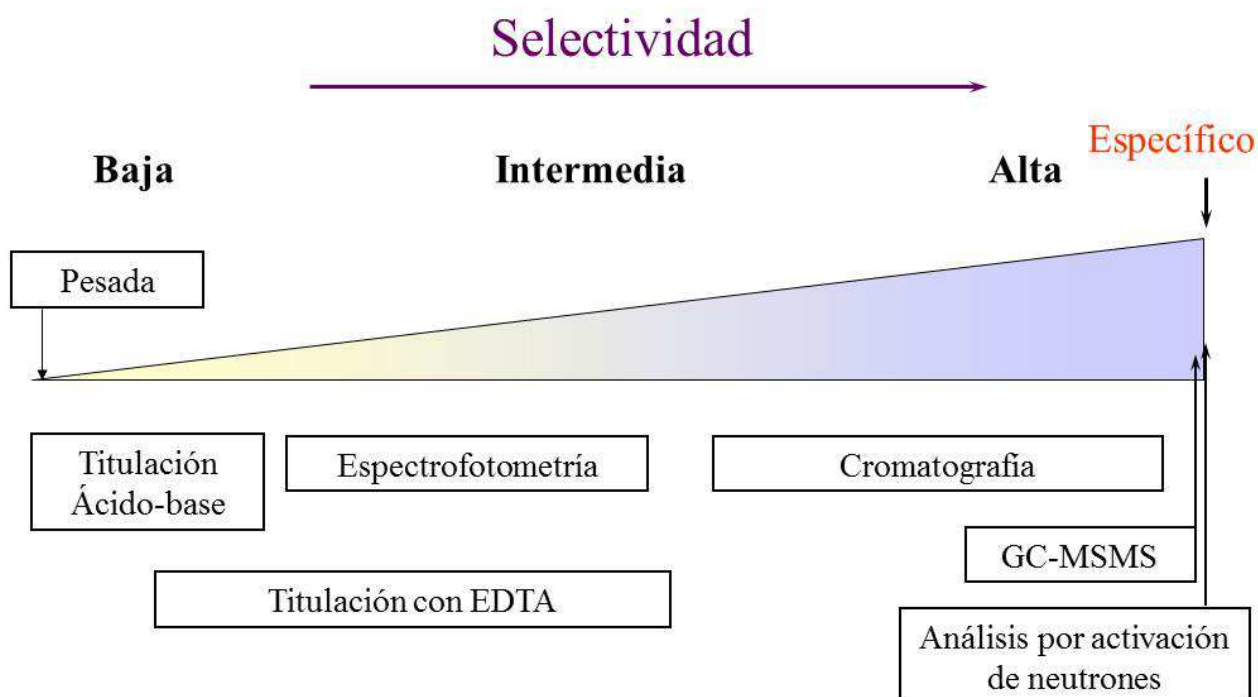
- Propiedad de un **sistema de medida**, usado con un **procedimiento de medida** que proporciona **valores de magnitud medidos** para uno o más **mensurandos** de tal forma que los valores de cada mensurando son independientes de otros mensurando o de otras **magnitudes** en el fenómeno, cuerpo o sustancia investigados (VIM 3, 4.13)

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 15

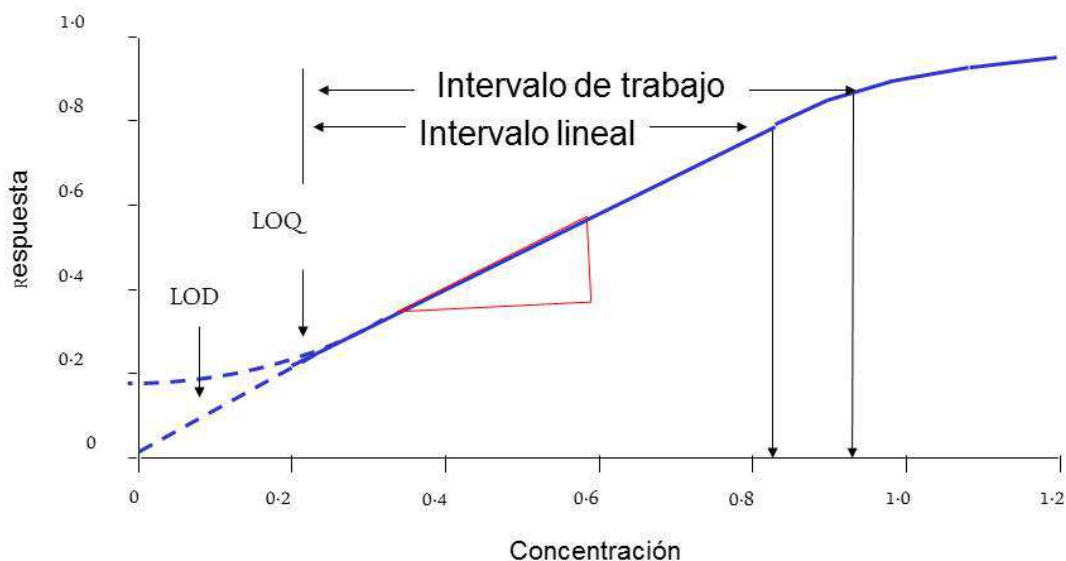
Selectividad (2)



30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 16



30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 17

Límites de...  
Detección (LOD)  
Cuantificación (LOQ)

‘Blanco’

- instrumental
- del tratamiento de muestras  
(por ejemplo, contaminación en la digestión, purificación, ...)

Ecuación de calibración:

(Señal)  $y = b_0 + b_1 \cdot c$

$Y_{LOD} = Y_{bl} + 3 s_{bl} \rightarrow LOD = (Y_{LOD} - b_0)/b_1$

$Y_{LOQ} = Y_{bl} + 10 s_{bl} \rightarrow LOQ = (Y_{LOQ} - b_0)/b_1$

$Y_{bl}$  = Señal del ‘blanco’;

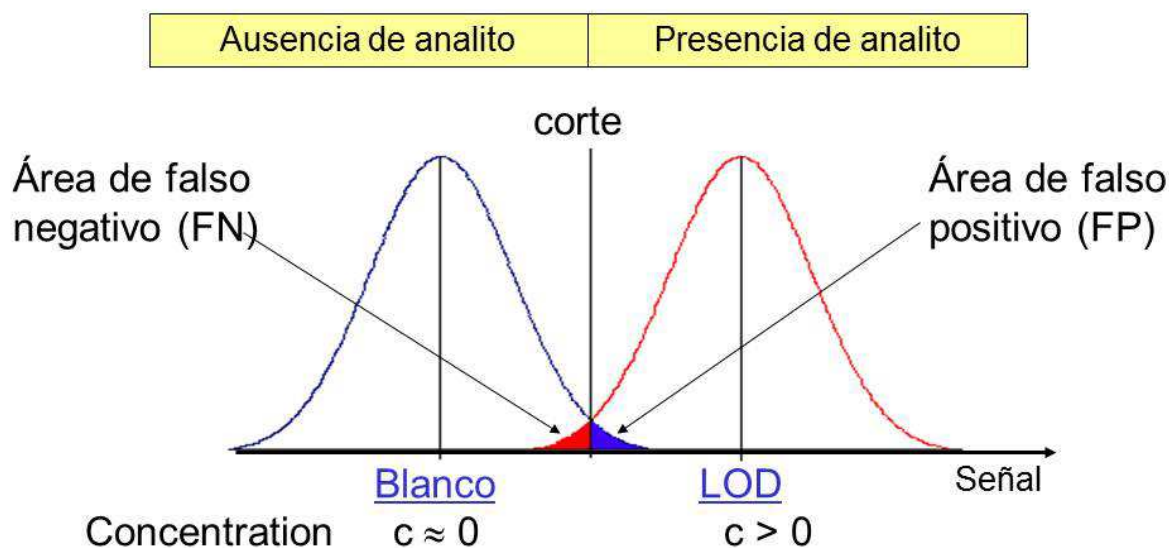
$s_{bl}$  = desviación estándar del ‘blanco’ en el dominio de la señal

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 18





30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 19

- Acuerdo entre un **valor medido de magnitud** y un **valor real de magnitud** de un **mensurando** (VIM 3, 2.13)
- Tiene dos componentes: precisión y veracidad
- Proporciona información de errores sistemáticos y aleatorios
- La expresión general de la exactitud es la incertidumbre de medida

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 20

- Acuerdo entre **valores de magnitud medidos o indicativos** obtenidos por **medidas** replicadas del mismo objeto o similar bajo condiciones especificadas (VIM 3, 2.15)
- Proporciona información de errores aleatorios, y se declara como desviación estándar de medidas replicadas.
- Se evalúa a tres niveles :
  - Repetibilidad (en el laboratorio)
  - Precisión intermedia
  - Reproducibilidad (entre laboratorios)

- Acuerdo entre el valor medio de un número infinito de réplicas de **valores de magnitud medidos** y un **valor de magnitud de referencia** (VIM 3, 2.14)
- Proporciona información sobre errores sistemáticos, y se expresa en forma de sesgo.
- Estimación de veracidad usando :
  - MRC
  - MR
  - Método de referencia
  - Muestras dopadas
  - Resultados de ensayos de aptitud

Medida de la aproximación de un procedimiento de medida

$$R = \frac{\text{valor\_experimental}}{\text{valor\_referencia}}$$

Valor de referencia a partir de:

- CRM 
$$R = \frac{C_{\text{experimental}}}{C_{\text{CRM}}}$$

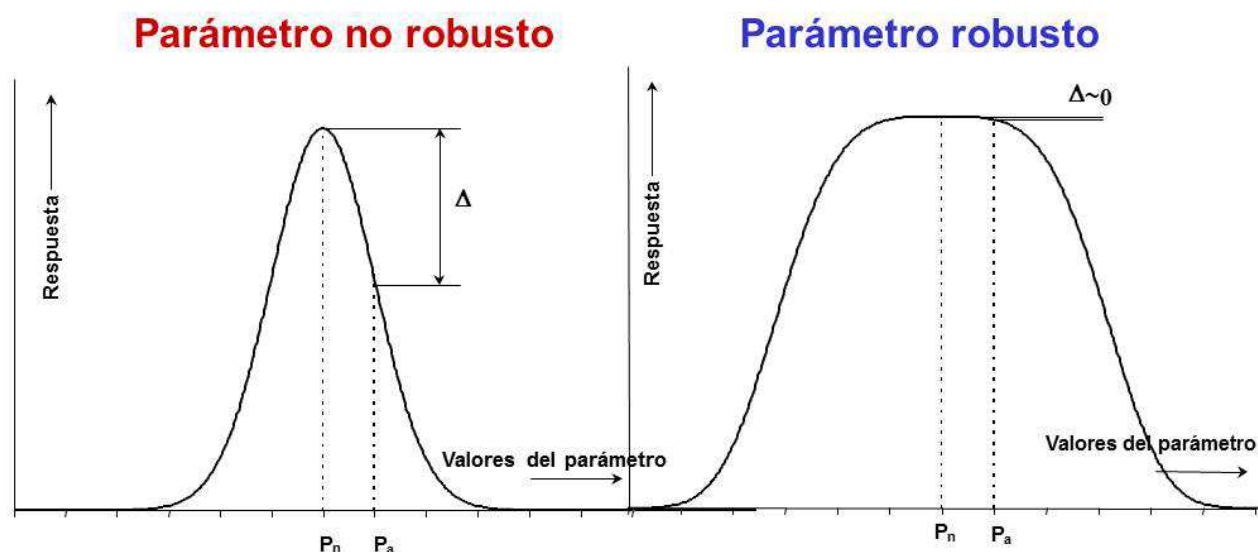
- adiciones de sustancia pura 
$$R = \frac{C_{\text{mezcla}} - C_{\text{matriz}}}{C_{\text{spike}}}$$

Cuanto más cercano sea R a 1, menor es el sesgo en el procedimiento

La **robustez** del procedimiento de medida es la resistencia al cambio en el resultado cuando se producen desviaciones menores en las condiciones experimentales descritas en el procedimiento

(IUPAC, 2002)

El procedimiento prescribe los límites de los parámetros experimentales, y las desviaciones permitidas, separada o conjuntamente, no deben producir un cambio significativo en los resultados obtenidos



30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 25

## Criterios de comportamiento

Se pueden especificar en:

- Guías en el ámbito de un sector particular
- Métodos estándar
- Requisitos regulatorios
- Cumplimiento de especificaciones
- Requisitos del cliente

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 26



Antes de llevar a cabo los experimentos de validación se deben definir las siguientes cuestiones:

- considerar los requisitos del procedimiento de medida elegido
- ámbito de los experimentos
- selección y uso de MRC
- equipamiento
- uso de estadística
- personal para llevar a cabo los experimentos y evaluar los resultados obtenidos

- Los experimentos de validación se deben llevar a cabo siempre en las mismas condiciones en las que se vaya a aplicar el procedimiento
  - con respecto a analito, matriz, intervalo de concentración, equipamiento, laboratorio, personal
- Los experimentos de validación son siempre un equilibrio entre coste, riesgo y posibilidades técnicas

## Informe de validación

- Especificación del método/procedimiento
- Resultados de validación (comparación de los criterios de comportamiento y los resultados obtenidos)
- Declaración de la idoneidad para el uso previsto

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 29

## Especificación del procedimiento

### Procedimiento:

Medida del contenido de cadmio usando (GF-AAS) después de digestión por microondas

### Mensurando:

Concentración total de cadmio en productos alimentarios tras digestión por microondas

### Matriz:

Alimentos

### Fuente del método:

Desarrollado en el laboratorio

### Uso previsto:

Muestreo de muestras de alimentos

### Calibración:

Disoluciones patrón y de calibración trazables a estándares internacionales con incertidumbres declaradas

30 septiembre 2009 © Comunidades europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 30

El menú de la validación

- ☐ linealidad
- ☐ intervalo de medida
- ☐ LD
- ☐ LC
- ☐ recuperación
- ☐ repetibilidad
- ☐ precisión intermedia

$r^2 = \geq 0,995$   
 $1 - 5 \text{ ng g}^{-1}$   
 $0.5 \text{ ng g}^{-1}$   
 $1.0 \text{ ng g}^{-1}$   
 $(100 \pm 10) \%$   
 $s_r = \leq 10 \%$  at  $1 \text{ ng g}^{-1}$   
 $s_{Rw} = \leq 20 \%$  at  $1 \text{ ng g}^{-1}$

El menú de la validación

- ☐ linealidad
- ☐ intervalo de medida
- ☐ LD
- ☐ LC
- ☐ recuperación
- ☐ repetibilidad
- ☐ precisión intermedia

$r^2 = 0,999$   
 $1 - 10 \text{ ng g}^{-1}$   
 $0.5 \text{ ng g}^{-1}$   
 $1.0 \text{ ng g}^{-1}$   
 $(95 \pm 2) \%$   
 $s_r = 5 \%$  at  $1 \text{ ng g}^{-1}$   
 $s_{Rw} = 10 \%$  at  $1 \text{ ng g}^{-1}$

La validación finalizará con una declaración del laboratorio de que el método es adecuado para el uso previsto

La declaración se basa en la comparación de los criterios de comportamiento y los resultados obtenidos

La interpretación de los resultados obtenidos debe estar basada en criterios objetivos, preferentemente estadísticos

Seguimiento del comportamiento del procedimiento

- Control de calidad interno
  - blancos, muestras de control, pruebas de recuperación...
- Control de calidad externo
  - participación en ensayos de aptitud



*¿Es este procedimiento adecuado para el fin previsto?  
¡La validación lo demostrará!*

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 35

## Referencias

- Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report, 2002)
- The Fitness for purpose of Analytical Methods, Eurachem Guide, 1998
- Use of The Terms “Recovery” and “Apparent Recovery” in Analytical Procedures (IUPAC Recommendations 2002)
- Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)
- Guidelines for the validation and verification of chemical test methods, NATA, Technical Note 17 – April 2009
- In-House Method Validation—A Guide for Chemical Laboratories, LGC, UK, 2003.
- Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendation 2001)

30 septiembre 2009 © Comunidades  
europeas, 2003- 2009

Validation-es-3

diapositiva 36

# 1) Cuestiones

# 2) Evaluación del Módulo

### 3.4 Uncertainty of measurement: principles in Spanish



## **Incertidumbre de los resultados obtenidos Fundamentos**

© Unión europea, 2010



### Objetivo

Familiarizar a los alumnos con el concepto de incertidumbre incluyendo su significado, relevancia, impacto y principios de evaluación



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 2



Incertidumbre de los resultados: Fundamentos:

- Principios de la evaluación de la incertidumbre de las medidas (IM);
- Procedimiento del modelado para la evaluación de la IM;

Incertidumbre de los resultados: Procedimientos para la evaluación:

- Procedimiento del modelado [Revisión]
- Procedimiento empírico basado en datos interlaboratorio;
- Procedimiento empírico basado en datos intralaboratorio.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 3

- 1. Introducción**
- 2. Fundamentos**
- 3. Ejemplo**
- 4. Conclusiones**

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 4



## 1. Introducción

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 5

### Temas

#### **1. Introducción**

- 1.1. El significado del concepto de IM
- 1.2. ¿Por qué necesitamos el concepto de IM?
- 1.3. Relevancia del concepto de IM
- 1.4. ¿Cuándo debe evaluarse la IM?

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

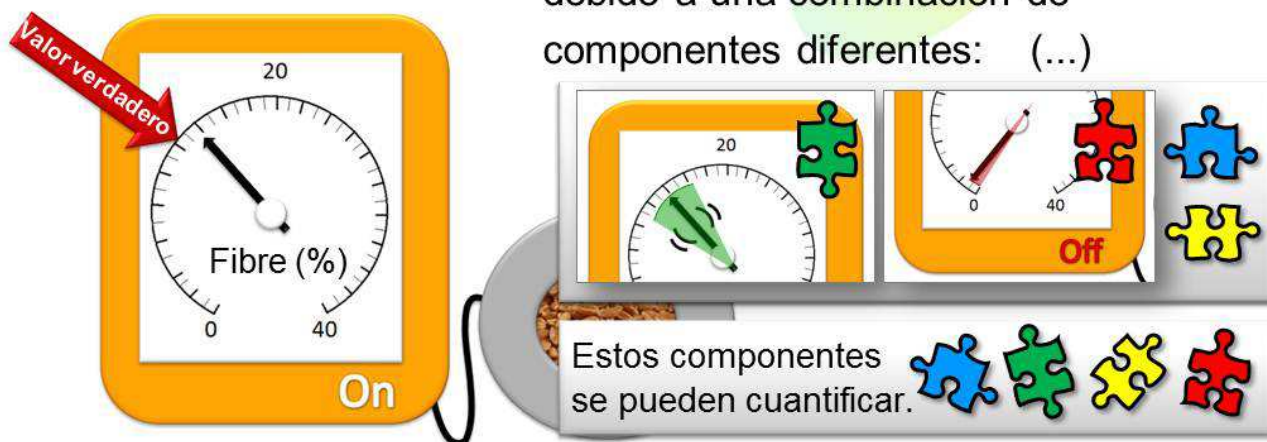
Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 6

## 1.1. Significado del concepto de IM

### Determinación del contenido de fibra en trigo:

El contenido estimado de fibra (13.8 %) en una muestra de trigo no es igual al “valor verdadero” (12.3 %) debido a una combinación de componentes diferentes: (...)



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 7

## 1.1. Significado del concepto de IM

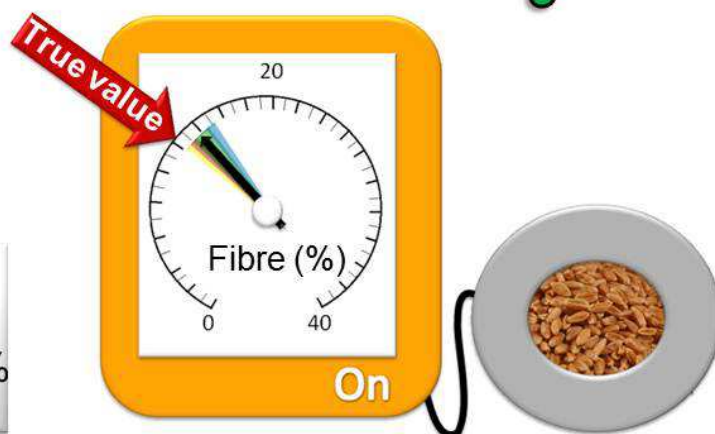
### Determinación del contenido de fibra en trigo:

(...) los componentes cuantificados se pueden combinar en la incertidumbre de la medida que estima un intervalo de valores en el que tendría que estar el “valor real” con una incertidumbre conocida

Resultado de la medida:

$(13.8 \pm 1.6) \%$ (p/p)

Intervalo de confianza =95%



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 8

**Determinación del contenido de fibra en trigo:**

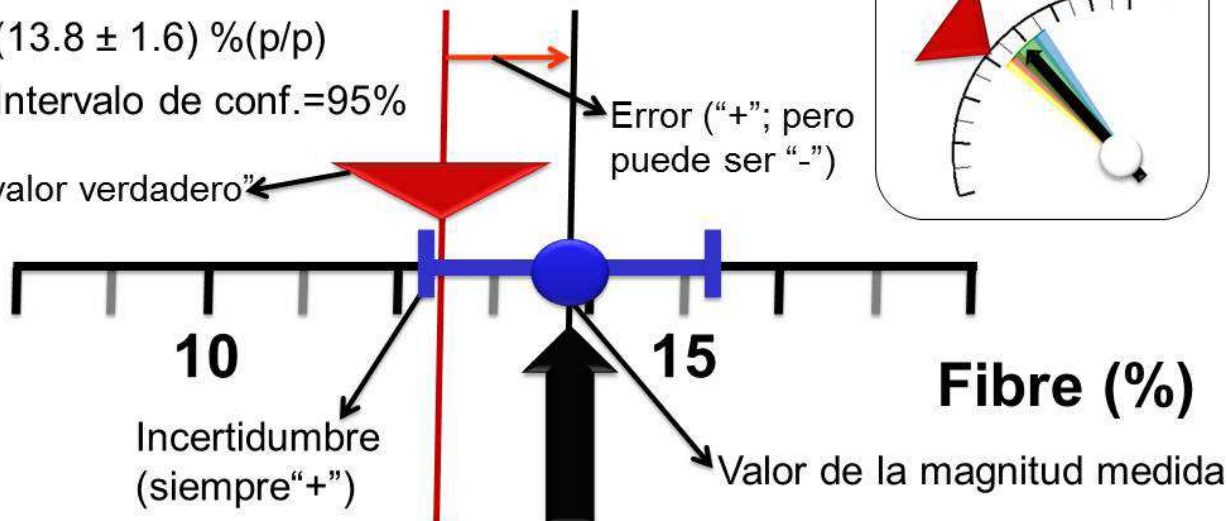
Resultado de la medida:

$(13.8 \pm 1.6) \text{ \% (p/p)}$

Intervalo de conf.=95%

“valor verdadero”

Error (“+”; pero puede ser “-”)



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 9

**Incertidumbre de la medida (VIM3; apartado 2.26):**

Parámetro positivo que caracteriza la dispersión de los valores de la magnitud que son atribuidos al mensurando, **en base a la información usada**

**Mensurando (VIM3; apartado 2.3):**

Cantidad que se pretende medir



**VIM3:** JCGM 200:2008; International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) (2008): [www.bipm.org](http://www.bipm.org).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 10



(...) **Mensurando (VIM3; apartado 2.3):**

Magnitud que se quiere medir.

**¡Definir el mensurando no es trivial!**



Definición clara de a) la muestra a analizar;  
b) el parámetro estudiado.

### Ejemplo A:

Mensurando: Concentración del pesticida folpete en (...)



a.1) 2 Tm de mandarinas

o

a.2) 200 g de mandarinas

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 11

(...) **Mensurando (VIM3; apartado 2.3):**

Magnitud que se quiere medir.

**¡Definir el mensurando no es trivial!**



Definición clara de a) la muestra a analizar;  
b) el parámetro estudiado.

### Ejemplo B:

Mensurando: Concentración (...)



b.1) total de plomo en una muestra de residuo industrial.



b.2) de plomo soluble en agua según estándar DIN 38414 en una muestra de residuo industrial

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 12



La relación crono(lógica) entre los conceptos (...)



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 13



0.2) de plomo soluble en agua según estándar DIN 38414 en una muestra de residuo industrial.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 14

## 1.2. ¿por qué necesitamos el concepto de IM?

- **Es una parte intrínseca de cada resultado de una medida:** (Valor de la magnitud medido  $\pm$  incertidumbre de la medida) unidades (...);
- **Permite la interpretación objetiva del resultado de la medida:** (Ej.: evaluación de conformidad de muestras con la legislación);
- **Permite comprobar la calidad de las medidas realizadas considerando su uso previsto:** IM debe ser menor que el valor IM objetivo (VIM3; apartado 2.34);
- **Ayuda en la optimización del coste y comportamiento del procedimiento de medida** (en particular con el procedimiento de modelado).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 15

## 1.3. Relevancia del concepto de IM

### • **Estándar ISO/IEC 17025:2005 (Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración)**

Este estándar internacional para la acreditación de laboratorios de ensayo define que los laboratorios competentes deben evaluar la incertidumbre de sus medidas (...);

- **Legislación de la UE para control oficial:** La legislación de la UE indica que el control oficial se debe llevar a cabo en laboratorios acreditados (Ej. Artículo 12; Regulación (CE) No 882/2004);
- **Legislación de la UE para contaminantes en alimentos:** La legislación de la UE indica que el cumplimiento de los límites de contaminación en alimentos se debe evaluar considerando la IM estimada (Ej. Regulación (CE) No 401/2006).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 16



- **Cuando introducimos un nuevo procedimiento en nuestro laboratorio;**
- **Cuando se extiende el campo de aplicación de un métodos analítico** (Ej. Campo de aplicación del método extendido a muestras con matrices más complejas);
- **Cuando se introducen cambios relevantes en el procedimiento analítico** (Ej. Nuevo equipo, operador con distinto grado de experiencia, introducción o eliminación de etapas analíticas, etc);
- **Cuando se observan variaciones en el comportamiento del método analítico** (Ej. Aumento o descenso de la precisión observada en diagramas de control)

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 17

## 2. Fundamentos

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 18

## 2. Fundamentos

- 2.1. La ISO GUM (Guía para la expresión de la incertidumbre de las medidas)
- 2.2. Las guías Eurachem/CITAC, Nordtest y Eurolab
- 2.3. Etapas en la evaluación de la IM
- 2.4. Cómo se deben proporcionar los resultados
- 2.5. Cómo se deben comparar los resultados
- 2.6. Procedimientos alternativos para la evaluación de la IM

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 19

### 2.1. La ISO GUM

**La ISO “Guía para la expresión de la incertidumbre de las medidas” proporciona los principios aceptados internacionalmente para la evaluación de la incertidumbre .**

**(...) El esfuerzo de la evaluación no debería ser desproporcionado :**

“...La evaluación de la incertidumbre no es una tarea de rutina ni puramente matemática, depende del conocimiento detallado de la naturaleza del mensurando y del procedimiento de medida ...” [GUM § 3.4.8].

**GUM:** JCGM 100:2008; Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (2008): [www.bipm.org](http://www.bipm.org).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

1st edition September 2008  
© JCGM 2008

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 20



**La aplicación de los principios generales de GUM a la medidas en química se describen en estas guías:**

- EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2<sup>nd</sup> Ed (2000): [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org);
- Nordtest TR537; Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories (2004): [www.nordicinnovation.net](http://www.nordicinnovation.net);
- Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation (2007): [www.eurolab.org](http://www.eurolab.org).



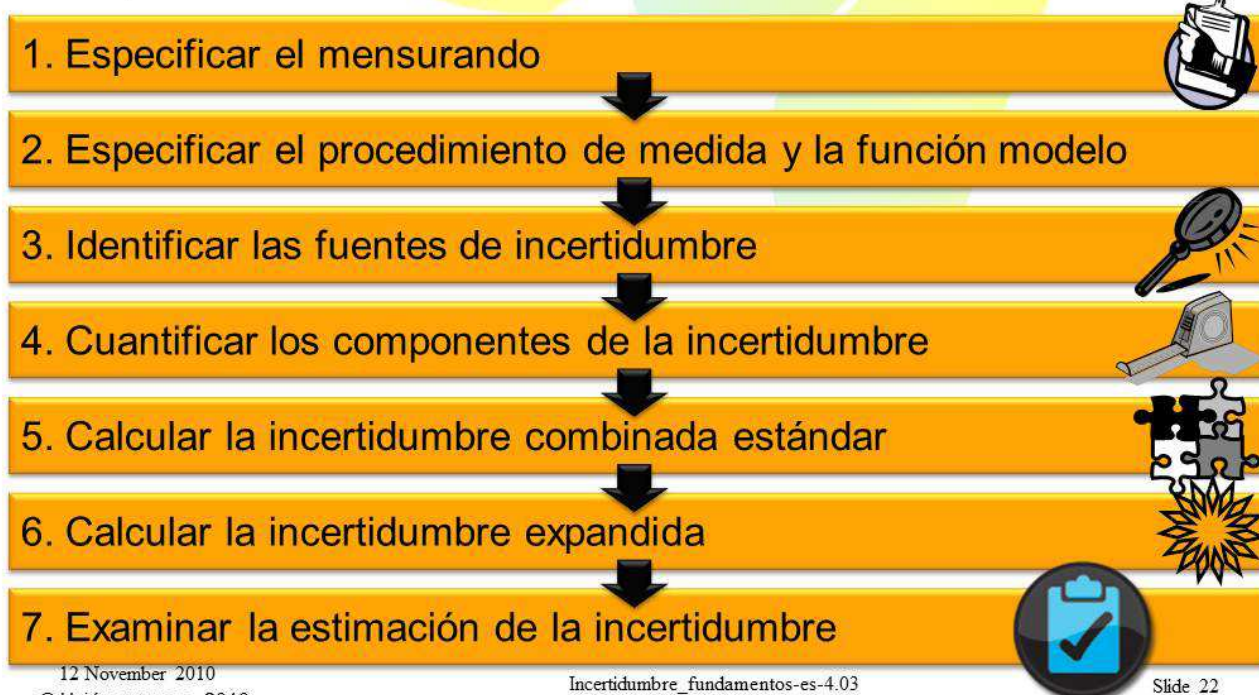
12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.1

Slide 21

## 2.3. Etapas en la evaluación de la IM

**Se aplican en todos los procedimientos de evaluación de la IM:**



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 22

1. Especificar el mensurando



Diferencias en la definición del mensurando son frecuentemente responsables de resultados de medida incompatibles.



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 23

2. Especificar el procedimiento de medida y la función modelo

El procedimiento de medida se elige considerando el mensurando definido y otros criterios (Ej. IM buscado y costes).

En muchas ocasiones, la ecuación modelo  $[Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)]$ ; donde  $Y$  es la magnitud resultante y  $x_a, x_b, x_c$  and  $x_d$  son los valores de entrada de las variables  $a, b, c$  y  $d$  respectivamente], establecida junto con el procedimiento de medida, se corrige después de la siguiente etapa (Identificar las fuentes de incertidumbre).

**Función modelo :**  
 **$Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)$**

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 24



### 3. Identificar las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre identificadas deben reflejar todos los efectos que afectan al resultado de la medida.



El impacto de posibles errores y equivocaciones no se debe considerar ya que su aparición e impacto son impredecibles.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

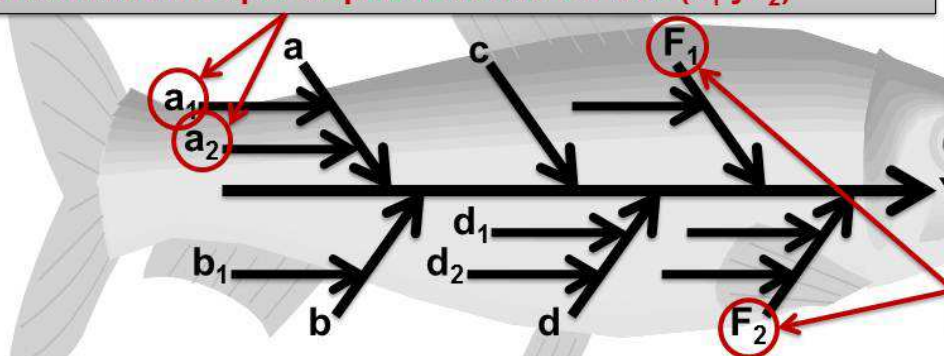
Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 25

### 3. Identificar las fuentes de incertidumbre

Los diagramas de causa/efecto se pueden usar para evitar contar dos veces u olvidar efectos relevantes o correlaciones entre variables.

**La variable de entrada "a" representa una fuente de incertidumbre que se puede dividir en dos ( $a_1$  y  $a_2$ )**



**$F_1$  y  $F_2$  representan 2 variables de influencia, no incluidas en la función modelo original, que reflejan efectos relevantes (...)**

**Función modelo corregida:  $Y=f(x_{a_1}, x_{a_2}, x_{b_1}, x_{d_1}, x_{d_2}, x_c, x_{F_1}, x_{F_2})$**

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 26

4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



La cuantificación de los componentes de la incertidumbre se divide en:  
**Evaluaciones de tipo A [VIM3]:** “evaluación de un componente de la incertidumbre de medida por análisis estadístico de valores medidos bajo condiciones de medida definidas”

En este caso, el componente de la incertidumbre se cuantifica en condiciones ideales ya que se dispone de toda la información para la estimación fiable de su efecto en la incertidumbre de la medida (...)

4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



La cuantificación de los componentes de la incertidumbre se divide en:  
**Evaluaciones de tipo B [VIM3]:** “evaluación de un componente de la incertidumbre de medida por medios distintos a las evaluaciones de tipo A”.

Estas evaluaciones se realizan cuando no se dispone de medios o datos para obtener la información objetiva sobre la magnitud de una fuente de incertidumbre.

GUM propone soluciones armonizadas y pragmáticas para solucionar estas limitaciones.



4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre

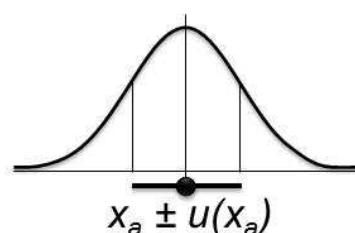


(...)

Los componentes de la incertidumbre se cuantifican como “incertidumbres estándar” (notación  $u$ ).

Considerando la variable “ $a$ ”,  $u(x_a)$  define un intervalo  $[x_a \pm u(x_a)]$  que debería incluir el “valor verdadero” de esa variable con un nivel de confianza del 68 %.

Los componentes de la incertidumbre se cuantifican según se necesitan para su combinación (ley de la propagación de la incertidumbre).



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

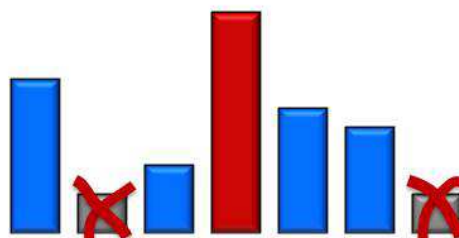
Slide 29

4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



(...)

Habitualmente, un número pequeño de componentes de la incertidumbre menores al 1/5 del componente principal no necesitan ser cuantificados.



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 30

5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



Se pueden utilizar varios procedimientos para combinar las incertidumbres estimadas :

- Ley de la propagación de la incertidumbre;
- Métodos numéricos :
  - Método de Kragten (fácil de implementar en hojas de cálculo)<sup>1</sup>;
  - Método de Monte Carlo (necesita software dedicado)<sup>2</sup>.

1. EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2<sup>nd</sup> Ed (2000): Appendix E.2: [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
2. JCGM 101:2008; Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method; 1<sup>st</sup> Ed. (2008): [www.bipm.org](http://www.bipm.org).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 31

5. Calcular la incertidumbre combinada estándar

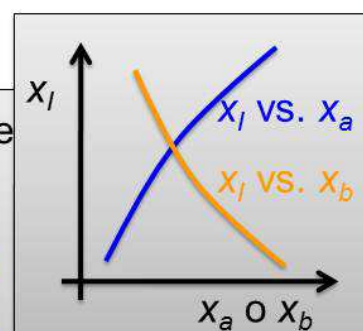
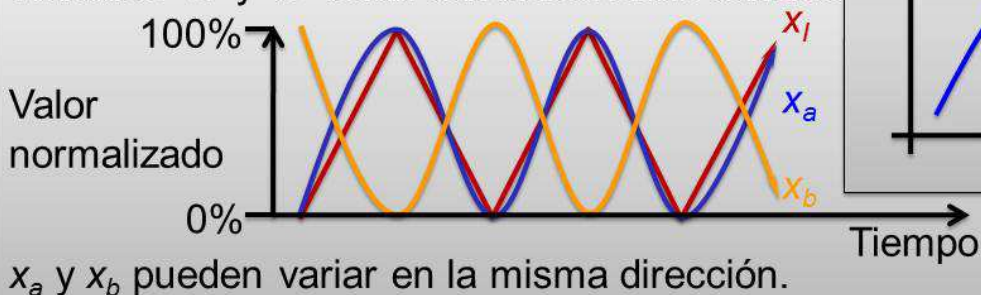


5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre :

Cuando los componentes de la incertidumbre son independientes considerando todas las variables de entrada e influencias relevantes:

**Ejemplo A:**

Variables “a” y “b” están correlacionadas considere



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 32



5. Calcular la incertidumbre combinada estándar

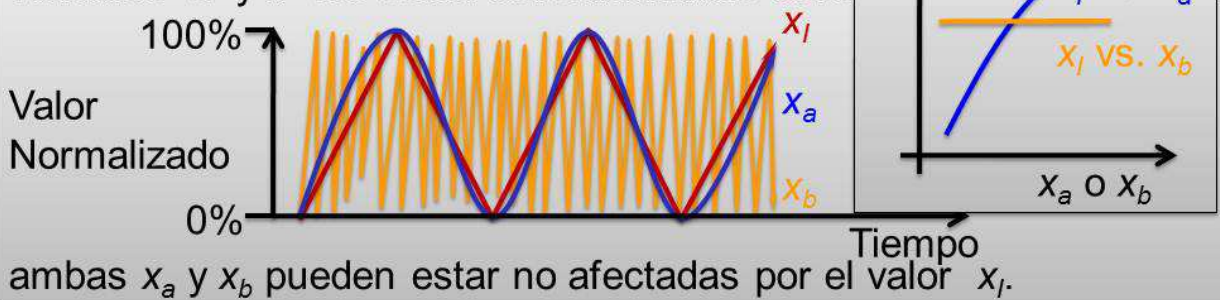


5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre:

Cuando los componentes de la incertidumbre son independientes considerando todas las variables de entrada e influencias relevantes:

**Ejemplo B:**

Variables "a" y "b" NO están correlacionadas cons



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 33

5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre:

Cuando los componentes de la incertidumbre son independientes considerando todas las variables de entrada e influencias relevantes:

$[Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)]:$

$$u(Y) = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial x_a}\right)^2 u(x_a)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_b}\right)^2 u(x_b)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_c}\right)^2 u(x_c)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_d}\right)^2 u(x_d)^2} =$$

$$= \sqrt{\sum \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)^2 u(x_i)^2}$$

**Incertidumbre combinada estándar**  
(notación " $u_c(Y)$ " es común)

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 34

5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre (variables independientes):

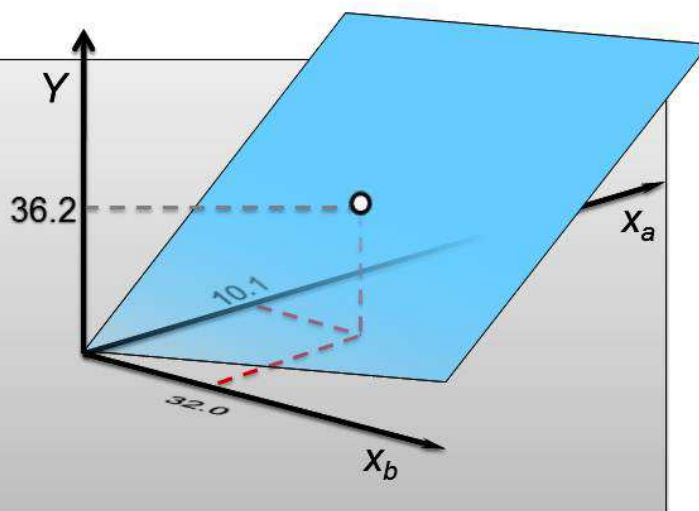
**Ejemplo A:**

$$Y = 2 \cdot x_a + 0.5 \cdot x_b$$

(...)

Si  $x_a = 10.1$  y  $x_b = 32.0$ ;

$Y = 36.2$  (unidades)



5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre (variables independientes):

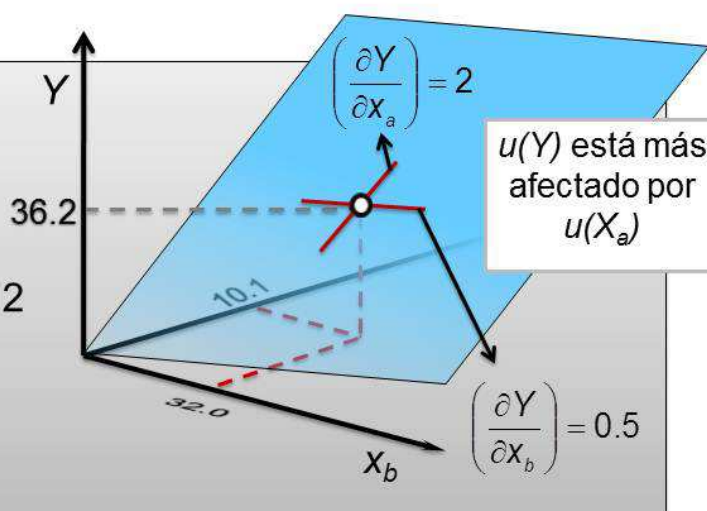
**Ejemplo A:**

$$Y = 2 \cdot x_a + 0.5 \cdot x_b$$

$$u(Y) = \sqrt{(2)^2 \cdot u(x_a)^2 + (0.5)^2 \cdot u(x_b)^2}$$

(...) si  $u(x_a) = 0.35$  y  $u(x_b) = 0.12$

$$u(Y) = \sqrt{(2)^2 \cdot (0.35)^2 + (0.5)^2 \cdot (0.12)^2} = 0.87$$





5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre (variables independientes):

**Ejemplo B:**

Casos particulares de la propagación de la incertidumbre :

Si: 
$$Y = k + k_a \cdot x_a + k_b \cdot x_b + k_c \cdot x_c + k_d \cdot x_d$$

(...) donde  $k$ ,  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_c$  y  $k_d$  son valores constantes:

$$u(Y) = \sqrt{[k_a \cdot u(x_a)]^2 + [k_b \cdot u(x_b)]^2 + [k_c \cdot u(x_c)]^2 + [k_d \cdot u(x_d)]^2}$$

5. Calcular la incertidumbre combinada estándar



5.1. Ley de la propagación de la incertidumbre (variables independientes):

**Ejemplo C:**

Casos particulares de la propagación de la incertidumbre :

si: 
$$Y = \frac{k \cdot x_a \cdot x_b}{x_c \cdot x_d}$$

Incertidumbre  
relativa estándar

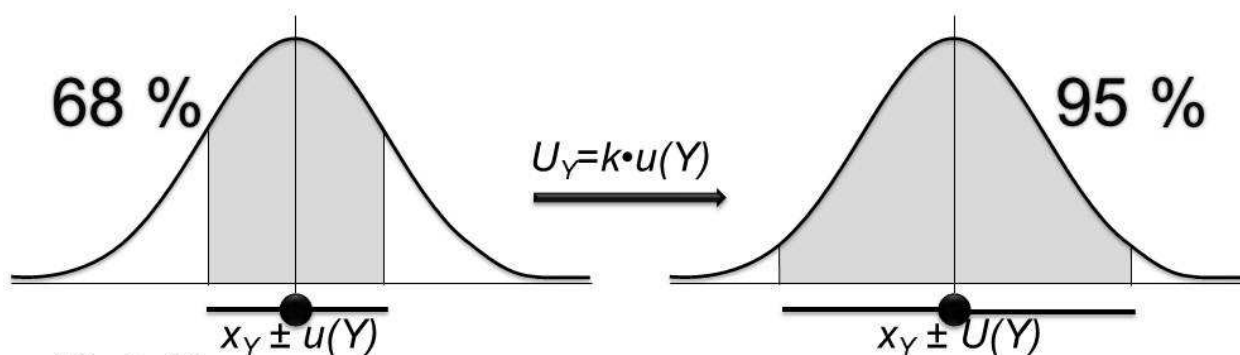
(...) donde  $k$  es un valor constante :

$$\frac{u(Y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_a)}{x_a}\right)^2 + \left(\frac{u(x_b)}{x_b}\right)^2 + \left(\frac{u(x_c)}{x_c}\right)^2 + \left(\frac{u(x_d)}{x_d}\right)^2}$$

6. Calcular la incertidumbre expandida



En esta etapa se expande el nivel de confianza asociado con la “incertidumbre estándar combinada”  $[u(Y)]$  de 68 % a 95 o 99 %. Esta expansión implica el uso de un factor (factor de cobertura, notación  $k$ ) para estimar la incertidumbre expandida (notación  $U$ ).



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 39

6. Calcular la incertidumbre expandida



En la mayoría de los casos, la cantidad de información combinada en la “incertidumbre estándar combinada” garantiza que haya un gran número de grados de libertad asociados con el valor estimado. En esos casos, se puede utilizar la siguiente aproximación:

- Nivel de confianza de aproximadamente 95 %:  $U(Y) = 2 \cdot u(Y)$  [ $k=2$ ];  
Nivel de confianza de aproximadamente 99 %:  $U(Y) = 3 \cdot u(Y)$  [ $k=3$ ].

**Ejemplo A:**

Considerando  $u(Y) = 0.87$ :

La incertidumbre expandida  $[U(Y)]$  es:  $2 \cdot 0.87 = 1.74$  (unidades) para un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

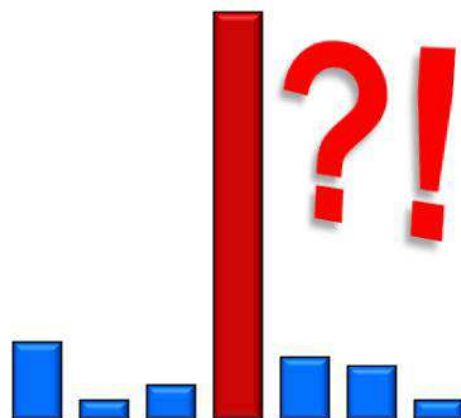
Slide 40



7. Examinar la estimación de la incertidumbre



Un examen cuidadoso de la magnitud relativa de los componentes de la incertidumbre permite la detección de posibles equivocaciones.



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 41

2.4. Cómo se deben proporcionar los resultados

- La IM se debe proporcionar con un máximo de dos cifras significativas siguiendo reglas de redondeo adecuadas :

**Ejemplo A1:**

Considerando  $U(Y) = 1.74$  (unidades), se debería indicar **1.7 (unidades)**.

- El valor de la magnitud medida se debería proporcionar con el mismo número de cifras decimales que las utilizadas en la IM. También se deberían indicar las unidades, factor de cobertura y nivel de confianza:

**Ejemplo A2:**

Considerando  $x_Y = 36.20$  (unidades; p.ej.  $\text{mg L}^{-1}$ ), se debería indicar como:  **$(36.2 \pm 1.7) \text{ mg L}^{-1}$**

Para un nivel de confianza de aproximadamente 95% con un factor de cobertura de 2.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 42

Los resultados de diferentes medidas y/o muestras se deberían comparar considerando las incertidumbre asociada con su diferencia ( $u_d$ ) y definiendo un valor objetivo de cero.



### Ejemplo A1:

Se analizó la misma muestra de vino en dos laboratorios para determinar la concentración del pesticida procimidona. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Lab.1:  $26.9 \pm 2.7 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $k=2$ ; nivel de conf. de 95%);

Lab.2:  $30.7 \pm 4.9 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $k=3$ ; nivel de conf. de 99%).

### Ejemplo A1:

(...) las incertidumbres estándar de ambas medidas son:

Lab.1:  $u_{\text{Lab.1}} = 2.7/2 = 1.35 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $k=2$ ; nivel de conf. de 95%);

Lab.2:  $u_{\text{Lab.2}} = 4.9/3 = 1.63 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $k=3$ ; nivel de conf. de 99%).

(...) la incertidumbre estándar,  $u_d$ , asociada con la diferencia,  $d$ , ( $d=26.9-30.7=-3.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ) entre los dos resultados es:

$$u_d = \sqrt{(u_{\text{Lab.1}})^2 + (u_{\text{Lab.2}})^2} = \sqrt{(1.35)^2 + (1.63)^2} = 2.12 \mu\text{g L}^{-1}$$

(...) ya que la respectiva incertidumbre expandida ( $U_d$ ) para un nivel de confianza de aproximadamente 95% es  $4.24 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $2 \cdot 2.12 = 4.24$ ), y este valor es mayor que  $|d|=3.8$ , se puede concluir que: **?**

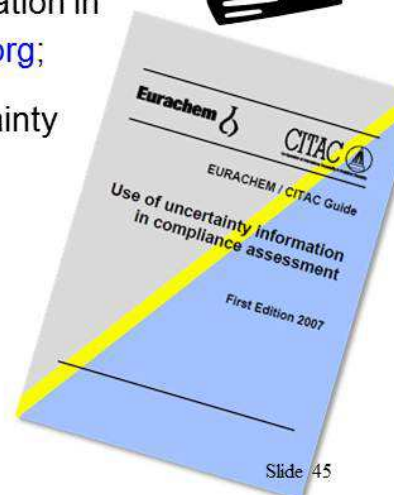
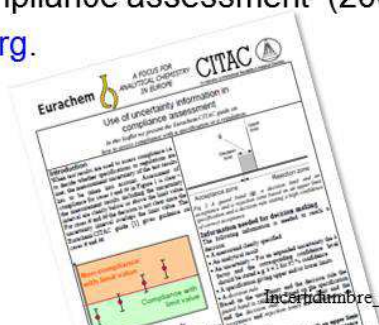
(...) los resultados de la medida son compatibles (VIM3; apartado 2.47) (es decir, metrologicamente equivalentes).





Para la evaluación de conformidad de un resultado con un límite de referencia, ver las siguientes referencias:

- EURACHEM / CITAC Guide; Use of uncertainty information in compliance assessment; 1<sup>st</sup> Ed (2007): [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org);
- EURACHEM/CITAC; Information leaflet "Use of uncertainty information in compliance assessment" (2009): [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 45

## 2.6. Procedimientos alternativos para la evaluación de la IM

**Se dispone de varios procedimientos para la evaluación de la IM.** Estos procedimientos se distinguen por la información utilizada y la estrategia de evaluación y cálculos utilizados.

Los tres procedimientos más utilizados son:

### **Procedimiento de modelado:**

Cuantificación y combinación de todos los componentes individuales responsables de la incertidumbre de medida.

### **Procedimiento de validación de laboratorio:**

Combina parámetros de comportamiento globales recogidos durante la validación del método con otros (generalmente menores) componentes de incertidumbre.

### **Procedimiento de validación interlaboratorio:**

Combina datos interlaboratorio con otros (generalmente menores) componentes de incertidumbre.

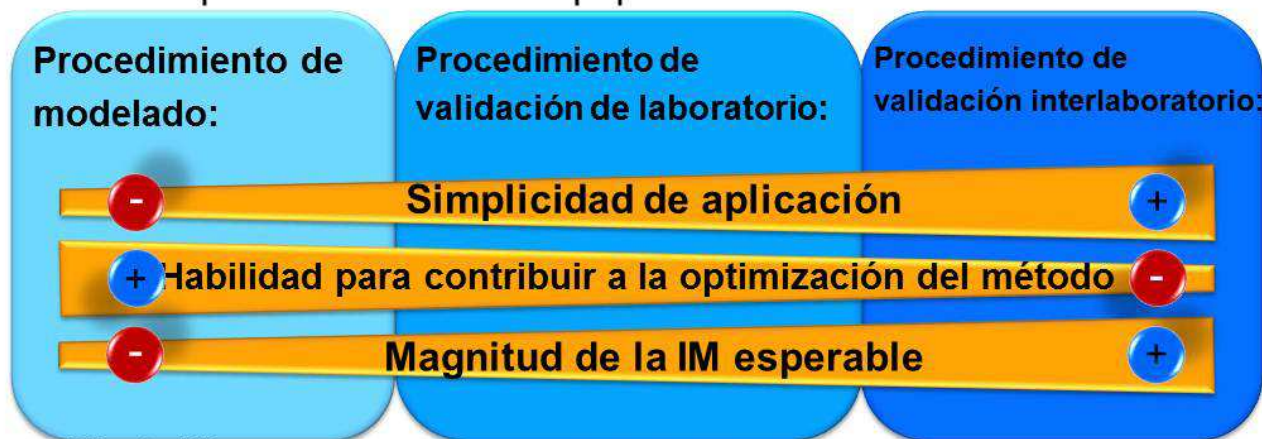
12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 46

Se dispone de varios procedimientos para la evaluación de la IM. Estos procedimientos se distinguen por la información utilizada y la estrategia de evaluación y cálculos utilizados.

Los tres procedimientos más populares son:



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 47

### 3. Ejemplo

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 48



### 3. Ejemplo

- 3.1. Descripción del problema (Determinación de nitrato en agua potable)
- 3.2. Trazabilidad metrológica
- 3.3. Validación del procedimiento de medida
- 3.4. Evaluación de la IM (Procedimiento de modelado)
- 3.5. Conclusión

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 49

#### 3.1. Descripción del problema

- Determinación de nitrato en muestras de agua dulce por cromatografía iónica :
  - Definición de la trazabilidad metrológica;
  - Breve descripción de la validación del método analítico;
  - Evaluación de la incertidumbre de medida (procedimiento de modelado).



**Mensurando:** Concentración de nitrato en una muestra de agua dulce específica (Ej. Concentración de nitrato en la muestra de agua con número de referencia '10/1524').

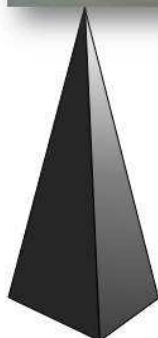
12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 50



Los resultados de la medida serán trazables a la concentración de nitrato del Material de referencia certificado BCR-479 (agua dulce simulada).



12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Slide 51

### 3.3. Validación del procedimiento de medida

La validación del procedimiento de medida incluye las siguientes etapas:

- Evaluación del límite de cuantificación;
- Evaluación de la linealidad de la respuesta instrumental;
- Ensayos de repetibilidad;
- Ensayos de precisión intermedia;
- Ensayos de veracidad: [Análisis replicados del material de referencia certificado BCR-479 en condiciones de precisión intermedia.](#)

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 52

3.4.1. Especificar el mensurando



**Mensurando:** Concentración de nitrato en una muestra de agua dulce específica.

3.4.2. Especificar el procedimiento de medida y la función modelo

**Procedimiento de medida:** Determinación directa de la concentración de nitrato, en una muestra, por cromatografía iónica con calibración externa multipunto con estándares preparados en agua pura de concentración conocida. Los resultados de medida estimados inicialmente se corrigen con la recuperación observada en los análisis del MRC BCR-479.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 53

3.4.1. Especificar el mensurando



**Mensurando:** Concentración de nitrato en una muestra de agua dulce específica.

3.4.2. Especificar el procedimiento de medida y la función modelo

**Ejemplo de aplicación:**

$$c = \frac{c_{Ini}}{\bar{R}} =$$

$$= \frac{c_{Ini} \cdot c_{MRC}}{\bar{C}_{obs}}$$

$c$ : concentración = 2.348 mg kg<sup>-1</sup>;

$c_{Ini}$ : conc. estimada inicialmente (2.38 mg kg<sup>-1</sup>);

$\bar{R}$  recuperación media del analito (0.987);

$c_{CRM}$ : conc. certificada (BCR-479)(13.3 mg kg<sup>-1</sup>);

$\bar{C}_{obs}$ : conc. estimada promedio del MRC.(13.48 mg kg<sup>-1</sup>).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 54

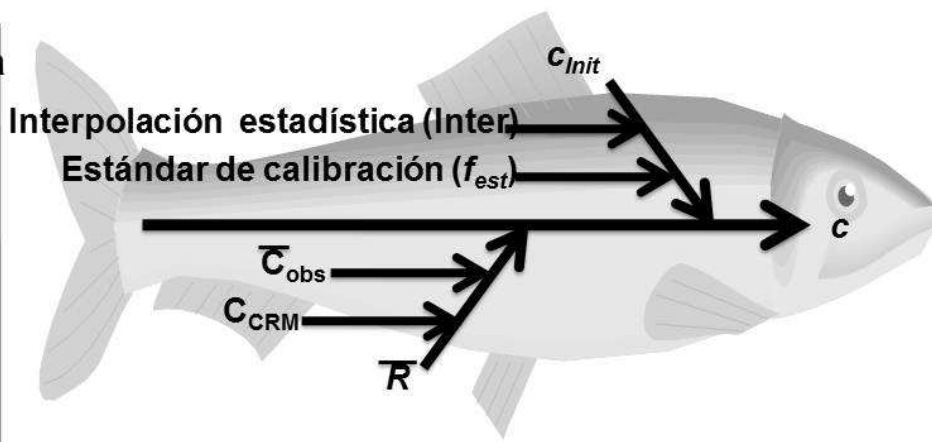


3.4.3. Identificar las fuentes de incertidumbre



**Corrección de la función modelo:**

$$C = \frac{C_{Init} \cdot f_{est}}{\bar{R}} = \frac{C_{Init} \cdot C_{CRM} \cdot f_{est}}{\bar{C}_{obs}}$$



Un factor unitario adicional ( $f_{est} = 1$ ) se debe considerar para permitir tener en cuenta la incertidumbre de los estándares de calibración

3.4.4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



i)  $f_{est}$  La incertidumbre estándar relativa ( $u_{f_{est}}/f_{est}$ ) asociada al factor  $f_{est}$  se estima por exceso de una forma pragmática, como la incertidumbre estándar relativa ( $u_{C_{est}}/C_{est}$ ) asociada a la concentración del estándar con menor concentración (mayor incertidumbre estándar relativa):

$$\frac{u_{f_{est}}}{f_{est}} = \frac{u_{C_{est}}}{C_{est}} = 0.00841$$

Los cálculos se llevaron a cabo tal y como se presentan en el 'Ejemplo A.1' de la guía Eurachem/CITAC CG4 ([www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).

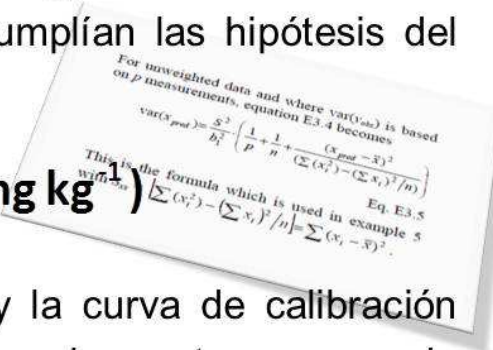


3.4.4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



**ii)  $u_{inter}$**  La incertidumbre estándar de la interpolación ( $u_{inter}$ ) se estimó usando la ecuación 3.5 del apéndice E.3 de la guía Eurachem/CITAC CG4 ([www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)). Esta ecuación se aplicó después de comprobar que se cumplían las hipótesis del modelo de regresión.

$$u_{inter} = 0.1743 \text{ mg kg}^{-1} \text{ (for } 2.38 \text{ mg kg}^{-1}\text{)}$$



Como  $u_{inter}$  varía con la concentración y la curva de calibración diaria, el valor de  $u_{inter}$  no se puede extrapolar a otras curvas de calibración y/o concentraciones.

3.4.4. Cuantificar los componentes de la incertidumbre



**iii)  $\bar{R}$**  La incertidumbre estándar asociada con el valor estimado de la recuperación,  $\bar{R}$ , es el resultado de la combinación de la incertidumbre asociada con  $\bar{C}_{obs}$  y  $C_{MRC}$ .

**Ejemplo de aplicación:**

$$u_{\bar{R}} = \bar{R} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{C_{obs}}}{\bar{C}_{obs} \cdot \sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_{MRC}}/k}{C_{MRC}}\right)^2} = \left(\frac{13.48}{13.3}\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{0.8937}{13.48 \cdot \sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{0.3/2}{13.3}\right)^2} = 0.02252$$

(...)

$u_i$ : incertidumbre estándar asociada con la variable  $i$ ;

$U_i$ : incertidumbre expandida asociada con la variable  $i$ ;

$s_{C_{obs}}$ : desviación estándar de 'm' análisis replicados usados para estimar  $\bar{C}_{obs}$ ;

$k$ : factor de cobertura asociado con  $U_{C_{MRC}}$ .

3.4.5. Calcular la incertidumbre estándar combinada



Como la función modelo implica la multiplicación y división de magnitudes de entrada :

**Ejemplo de aplicación:**

$$\begin{aligned}
 u_c &= c \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{inter}}}{C_{\text{Inic}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{\text{est}}}}{f_{\text{est}}}\right)^2} = \\
 &= 2.348 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.02252}{1.0135}\right)^2 + \left(\frac{0.1743}{2.38}\right)^2 + \left(\frac{0.00841}{1}\right)^2} = \\
 &= 0.1808 \text{ mg kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

$u_i$ : incertidumbre estándar asociada con la variable  $i$ .

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 59

3.4.6. Calcular la incertidumbre expandida



La incertidumbre expandida se calcula considerando un factor de cobertura de 2 para un nivel de confianza de aproximadamente 95%:

$$U_c = 2 \cdot u_c = 2 \cdot 0.1808 = 0.3616 \text{ mg kg}^{-1}$$

El resultado se proporcionará como:

$$(2.35 \pm 0.36) \text{ mg kg}^{-1} \text{ §}$$



§ Para un nivel de confianza de aproximadamente 95% considerando un factor de cobertura de 2.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 60



3.4.7. Examinar la estimación de la incertidumbre



Como los componentes de la incertidumbre se combinan como incertidumbres estándar relativas :

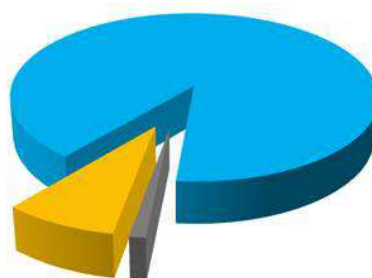
$$\frac{u_c}{c} = \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{C_{Inic}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{est}}}{f_{est}}\right)^2}$$

(...), el porcentaje de su contribución ,  $p$  (%), se calcula como:

$$p_{\bar{R}} = \left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 / \left(\frac{u_c}{c}\right)^2$$

$$p_{inter} = \left(\frac{u_{inter}}{C_{Inic}}\right)^2 / \left(\frac{u_c}{c}\right)^2$$

$$p_{f_{std}} = \left(\frac{u_{f_{est}}}{f_{est}}\right)^2 / \left(\frac{u_c}{c}\right)^2$$



- $p_{inter} = 90.5 \%$
- $p_{\bar{R}} = 8.3 \%$
- $p_{f_{est}} = 1.2 \%$

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 61

3.5. Conclusión

- El valor de IM ( $0.36 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $U_c / c = 15.3 \%$ ) se puede aplicar únicamente a la concentración ( $2.35 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y curva de calibración estudiadas ya que  $u_{inter}$  se calculó en condiciones de repetibilidad ;

- El modelo de IM desarrollado: 
$$u_c = c \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{C_{Inic}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{est}}}{f_{est}}\right)^2}$$

(....) solo se puede aplicar a muestras no diluidas con concentraciones dentro del intervalo de calibración y analizadas utilizando la calibración diaria estudiada;

- El valor de IM relativa ( $U_c / c = 15.3 \%$ ) es adecuado para el fin previsto ya que es menor que el valor objetivo de IM (20 %).

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 62



## 4. Conclusiones

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 63

### 4. Conclusiones

- La incertidumbre de la medida (IM) no implica que haya dudas sobre la validez de las medidas; por el contrario, el conocimiento de la incertidumbre implica una mayor confianza en el valor del resultado de la medida.
- IM define una tolerancia alrededor del “valor de la magnitud medida” que debería incluir al “valor real” del mensurando con una probabilidad conocida;
- IM es esencial para la evaluación objetiva y transparente del sentido de del resultado de la medida;
- Se dispone de diferentes procedimientos de la evaluación de la IM basados en GUM dependiendo de la información utilizada.

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 64

1) ¿Preguntas?

2) Evaluación de la presentación

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 65

**Información del copyright**  
© Unión europea, 2010

**La reproducción o traducción de este trabajo sin permiso de las Comunidades europeas va en contra de la ley. Se debe obtener permiso previamente a la reproducción o uso de cualquier parte de este trabajo.  
Las solicitudes para permisos o más información se deben dirigir a  
JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.**

12 November 2010  
© Unión europea, 2010

Incertidumbre\_fundamentos-es-4.03

Slide 66



## Estadística para Química analítica Parte I

© European Communities, 2003- 2009



### Objetivos

Contenido de la presentación TrainMiC de estadística:

Parte 1:

- Estadística de medidas repetidas
- Estadística para la evaluación de la incertidumbre
- Pruebas de significancia
- Presentación de resultados



Parte 2:

- Métodos de calibrado: regresión y correlación
- Regresión lineal
- Límites de detección
- Errores alfa y beta

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

- Estadística de medidas repetidas
  - Distribución normal
  - Cálculo de los parámetros estadísticos más comunes
- Estadística para la evaluación de la incertidumbre
- Presentación de resultados
  - Cifras significativas
  - Redondeo de resultados

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 4

## Estadística de medidas repetidas

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

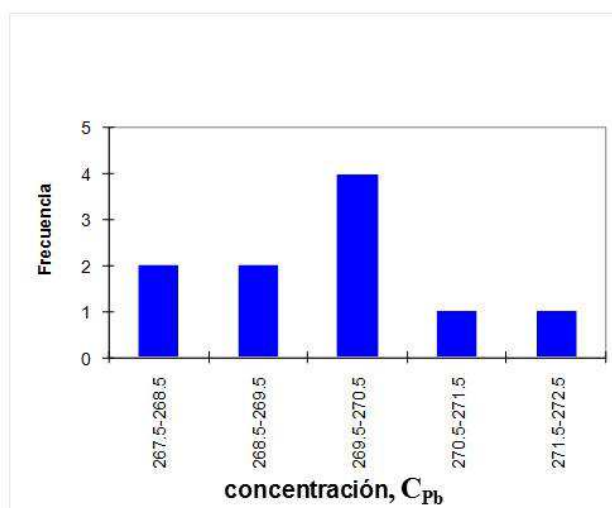
Estadística - 3.4

diapositiva 5

## Distribución de frecuencia

### Concentración de plomo en vino (ng g<sup>-1</sup>)

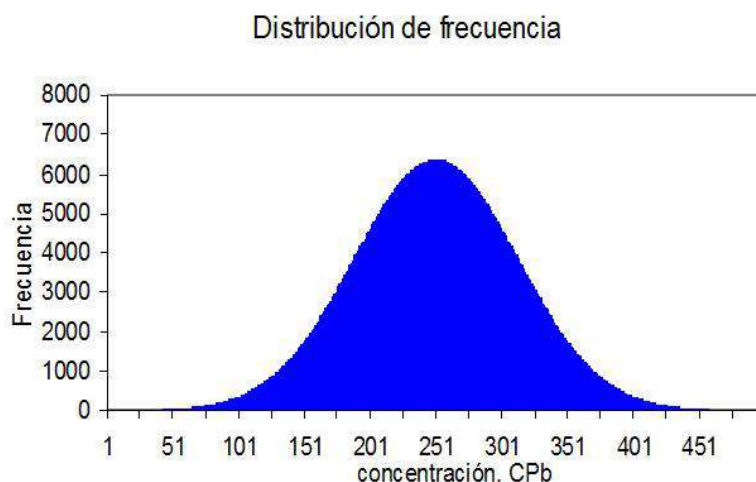
271,41	268,42
267,78	269,55
268,74	272,49
269,53	270,12
269,65	268,59



28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 6



28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

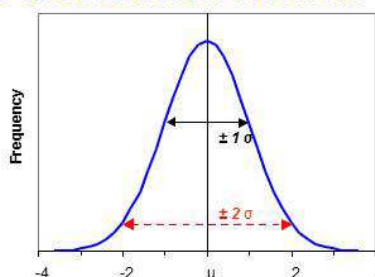
Estadística - 3.4

diapositiva 7

Distribución Normal

La **distribución normal**, también llamada **distribución gaussiana** es una **distribución de probabilidad continua** y se podría aproximar a la curva llamada “*curva de distribución normal*”

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\bar{x} - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$



La función puede ser descrita por  $\mu$  (media aritmética de una población) y  $\sigma$  (desviación estándar de una población).

**Población:** todos los datos posibles están disponibles, por lo que se pueden calcular  $\mu$  y  $\sigma$

**Muestra:** sólo se conoce un subconjunto de la población, por lo que se pueden determinar  $\bar{x}$  y  $s$  como estimaciones de  $\mu$  y  $\sigma$

28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 8



Para un conjunto de  $n$  valores  $x_i$ :

**Valor medio**

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

**Desviación estándar**

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

*Desviación estándar de la media*

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$

*Varianza*

$$V(x_i) = s^2(x_i)$$

*Desviación estándar relativa o coeficiente de variación*

$$RSD = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \quad \text{o} \quad RSD (\%) = CV \% = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \cdot 100$$

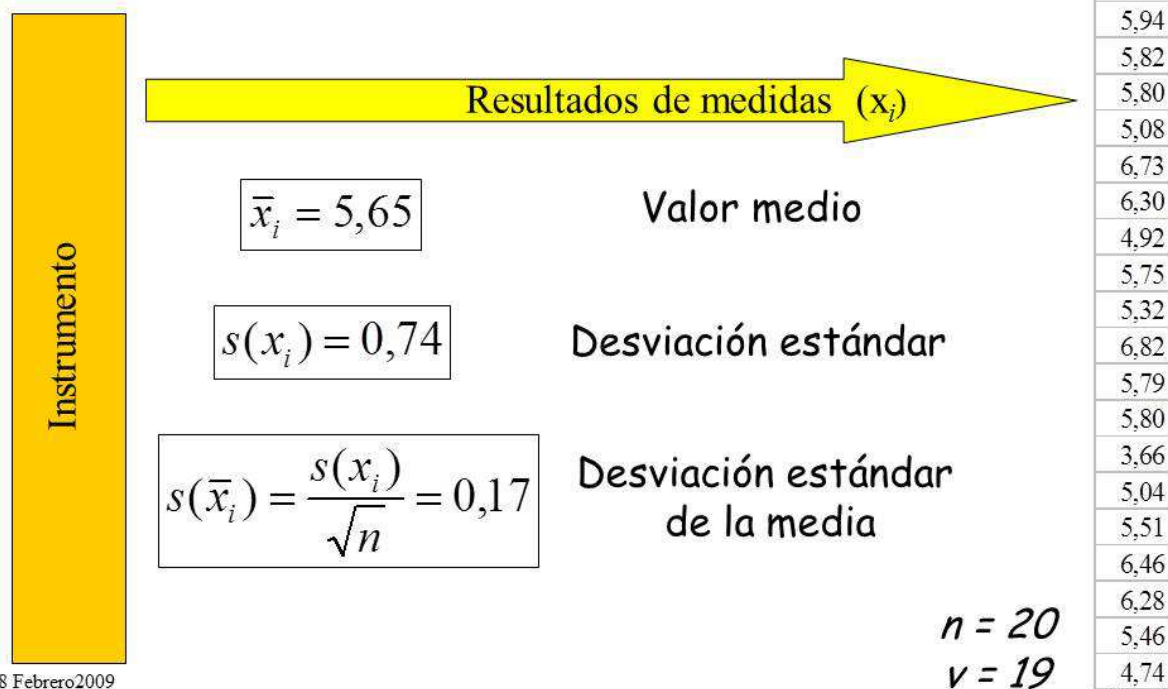
28 Febrero2009

© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 9

Desviación estándar  
de  $n$  resultados de medidas



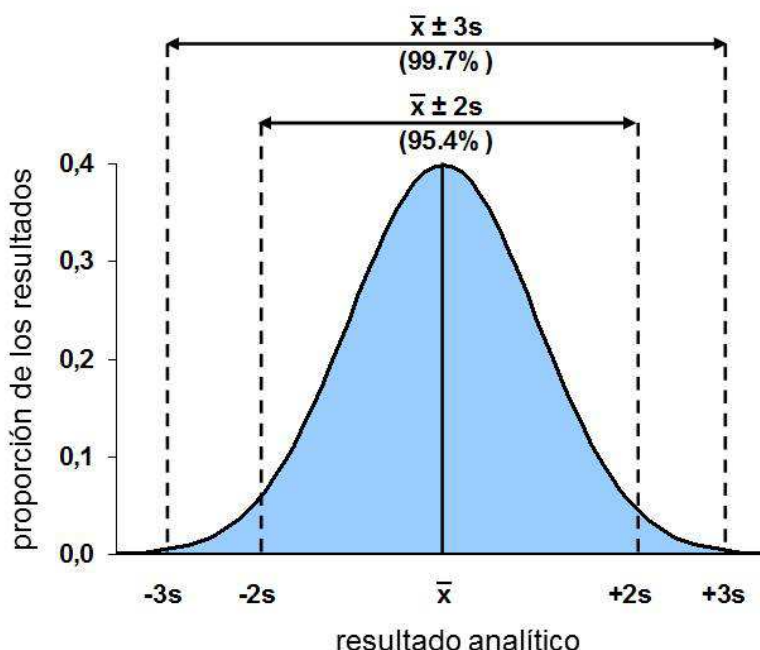
28 Febrero2009

© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 10

$\bar{x} \pm 1s$	68 %
$\bar{x} \pm 2s$	95,4 %
$\bar{x} \pm 3s$	99,7 %



28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 11

Distribución  $t$   
(distribución  $t$  de student)

Distribución de probabilidad usada cuando la población tiene una distribución normal pero el tamaño de la muestra es pequeño.

Cuando la media de la muestra es  $\bar{x}$  y  $s(x_i)$  es su desviación estándar, la magnitud

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s(x_i) / \sqrt{n}}$$

presenta una distribución  $t$  con  $\nu = n - 1$  grados de libertad.

28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 12

## Estadística para la evaluación de la incertidumbre

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 13

### Incertidumbre combinada y expandida de acuerdo con GUM

Cuando no hay correlación entre los datos la **incertidumbre estándar combinada** se calcula como la raíz cuadrada de la varianza combinada, de acuerdo con la **ley de propagación de la incertidumbre**:

$$u_c^2(y) = \sum \left( \frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

La **Incertidumbre Expandida, U**, se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura, **k**:

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

generalmente  $k = 2$

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 14



$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$u_c^2(Y) = \sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

$$u_c(Y) = \sqrt{\left[ \frac{\partial Y}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[ \frac{\partial Y}{\partial x_2} u(x_2) \right]^2 + \dots + \left[ \frac{\partial Y}{\partial x_n} u(x_n) \right]^2}$$

$$Y = (x_1 + x_2)$$

$$Y = (x_1 - x_2)$$



$$u(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$

$$Y = (x_1 \cdot x_2)$$

$$Y = (x_1 / x_2)$$



$$\frac{u(y)}{Y} = \sqrt{\left( \frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left( \frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2}$$

28 Febrero 2009

© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 15

## Diferentes estimaciones de incertidumbre

Evaluación de incertidumbre **Tipo A**:

análisis estadístico de series de observaciones

La incertidumbre estándar **Tipo A** se basa en experimentos y se cuantifica en forma *la desviación estándar* de los valores medidos

Evaluación de incertidumbre **Tipo B**:

otros medios diferentes al análisis estadístico

(experimentos previos, datos bibliográficos, información del fabricante, estimaciones de expertos)

[GUM, 2008]

28 Febrero 2009

© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 16

Antes de combinar diferentes contribuciones de incertidumbre, todas las contribuciones deben estar expresadas/convertidas como incertidumbre estándar

**cuando se dispone de:**

- desviación estándar:                      usar tal cual
- intervalo o distribución                  convertir
- intervalos de confianza:                convertir
- incertidumbres expandidas:          convertir

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 17

## Distribución Rectangular

El valor está entre los límites:

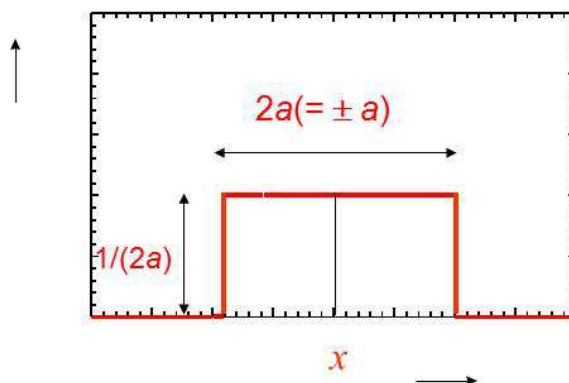
$$a_- \dots a_+$$

Lo esperado:

$$y = x \pm a$$

Desviación estándar estimada:

$$s = u(x) = a / \sqrt{3}$$



Lo único que podemos asumir es que el valor tiene la misma probabilidad de estar en cualquier punto del intervalo

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 18

Certificados u otras especificaciones indican los límites donde el valor puede encontrarse, sin indicación de un nivel de confianza (o grado de libertad)

*"Es probable que el valor se encuentre en algún punto del intervalo"*

La distribución rectangular normalmente se describe como:  
el valor medio y el intervalo ( $\pm a$ )

### Ejemplo:

La concentración de un patrón de calibrado viene indicada como  $(1000 \pm 2) \text{ mg L}^{-1}$ . Asumiendo la distribución rectangular, la incertidumbre estándar será:

$$u(x) = a / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1,16 \text{ mg L}^{-1}$$

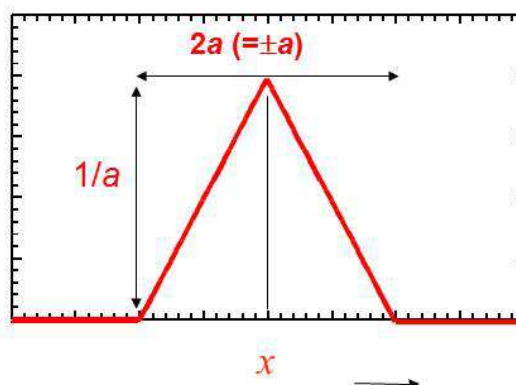
## Distribución triangular

Distribución usada cuando los valores cercanos al valor central del intervalo son más probables que los de los extremos

$$y = x \pm a$$

Desviación estándar estimada:

$$s = u(x) = a / \sqrt{6}$$





Los valores próximos a  $x$  son más probables que los cercanos a los límites

**Ejemplo** (material de vidrio volumétrico)

El fabricante indica el volumen de un matraz como  
(100 ± 0,1) ml a T = 20° C

Experimentalmente: ¡Valor nominal más probable!

Asumiendo una distribución triangular la desviación estándar es:

$$u(x) = a/\sqrt{6} = 0,1/\sqrt{6} = 0,04 \text{ mL}$$

**En caso de duda, usar la distribución rectangular**

Los resultados de medidas individuales están distribuidos alrededor del valor medio

La estimación del valor medio ( $\mu$ ) se encuentra dentro del Intervalo de Confianza (IC), con una probabilidad de  $(1-\alpha)$ , para “ $n-1$ ” grados de libertad:  
(donde  $n$  = número de réplicas)

$$IC (95\%) = \frac{t_{(0,05;n-1)}}{\sqrt{n}} \cdot s$$

Para convertir un IC en incertidumbre estándar se divide por  $t_{(0,05;n-1)}$

## Pruebas de significancia

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 23

## Pruebas de significancia- resumen

Una decisión sobre una población a un nivel de confianza dado se basa en observaciones de una muestra de la población

Pruebas incluidas:

- Prueba  $t$ 
  - Verifica si hay diferencias significativas entre los valores medios de conjuntos de datos (diferencia de medias)
- Prueba  $F$ 
  - Verifica si hay diferencias significativas entre la dispersión de dos conjuntos de datos (diferencia de  $s$ )

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

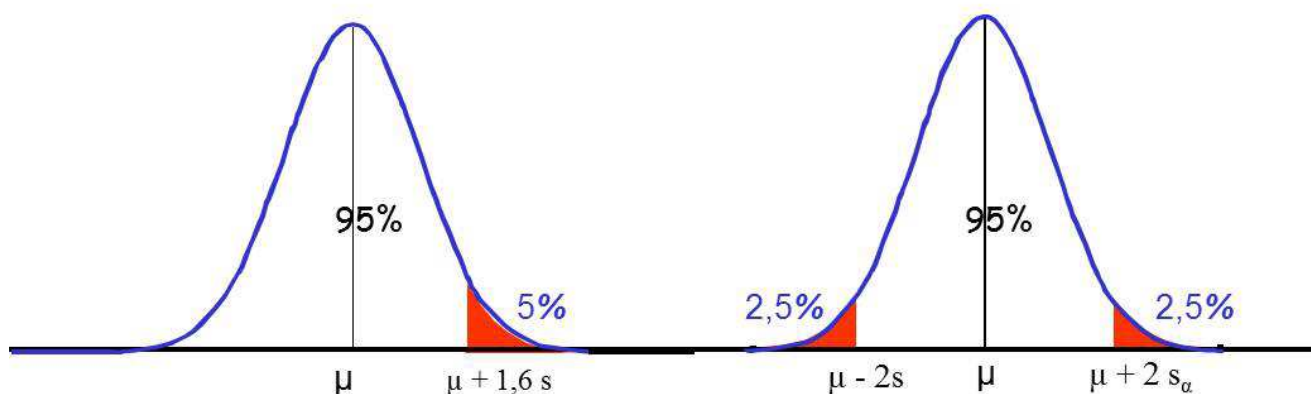
Estadística - 3.4

diapositiva 24

**Una cola**

**Dos colas**

- ☐ Probabilidad de que  $x$  es menor que  $\mu + 1,6 s$ 
☐ Probabilidad de que  $x$  está en rango  $\mu \pm 2s$   
☐ Probabilidad de que  $x$  es mayor que  $\mu + 1,6 s$ 
☐ Probabilidad de que  $x$  no está en rango  $\mu \pm 2s$



28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 25

Pasos en las pruebas de significancia  
-resumen

1. Formular la cuestión
2. Elegir la prueba
3. Decidir si la prueba es de una o dos colas
4. Elegir el nivel de significancia
5. Definir la hipótesis nula y la alternativa
6. Determinar el valor crítico
7. Evaluar la prueba estadística utilizando las ecuaciones adecuadas
8. Decisiones y conclusiones

28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 26



1. Formular la cuestión
2. Elegir la prueba
3. Decidir si la prueba es de una o dos colas
4. Elegir el nivel de significancia

El nivel de significancia está relacionado con la probabilidad

En la mayoría de los casos, un nivel de confianza del 95% es apropiado, y se corresponde con un nivel de significancia de 0.05.

A un nivel de confianza del 95 % hay una probabilidad del 5% de que se tome una decisión incorrecta, rechazando la hipótesis nula cuando es cierta.

5. Definir la hipótesis nula y la alternativa

*Hipótesis nula  $H_0$*

- El término nula se usa para indicar que no hay diferencia entre el valor observado y el valor conocido que la atribuible a la variación aleatoria ( $\mu = x$ )

*Hipótesis alternativa  $H_1$*

- Lo contrario a la hipótesis nula – existe una diferencia ( $\mu \neq x$ ), donde  $x$  es la media de la muestra y  $\mu$  es el valor real

$H_0$  "la media es igual al valor dado"  $\mu = x_0$

$H_1$  "la media es menor que el valor dado"  $\mu < x_0$

*prueba de una cola*

$H_0$  "la media es igual al valor dado"  $\mu = x_0$

$H_1$  "la media es mayor que el valor dado"  $\mu > x_0$

*prueba de una cola*

$H_0$  "la media es igual al valor dado"  $\mu = x_0$

$H_1$  "la media es diferente al valor dado"  $\mu \neq x_0$

*prueba de dos colas*

## 6. Determinar el valor crítico

- El **valor crítico** para la hipótesis de una prueba es el umbral con el que se compara el valor de la prueba estadística para determinar si se acepta o no la hipótesis nula.
- El valor crítico de cualquier hipótesis depende de:
  - *el nivel de significancia requerido*
  - *los grados de libertad*
  - *la prueba es de una o dos colas*
- Los valores críticos se encuentran en tablas (también en Excel)

7. Evaluación del valor de la prueba estadística utilizando las ecuaciones adecuadas
8. Decisiones y conclusiones

**prueba estadística calculada  $<$  valor crítico**

- no hay una diferencia significativa al nivel de confianza elegido (en las condiciones experimentales dadas)

**prueba estadística calculada  $>$  valor crítico**

- hay una diferencia significativa al nivel de confianza elegido (en las condiciones experimentales dadas)

*La prueba de significancia muestra si hay una evidencia suficiente para rechazar la **hipótesis nula** al nivel de confianza elegido*

**Valor crítico**

- Los valores críticos para pruebas t y F se encuentran en tablas y en Excel

*Cada prueba de significancia tiene su conjunto de valores críticos*

- Tipo de pruebas de significancia: pruebas t de una y dos muestras, pruebas t emparejadas o pruebas F
- De una o dos colas
- Grados de libertad
- Nivel de confianza



Comparación de la media experimental con un valor (fijado) conocido

$$t_{calc.} = (\bar{x} - x_0) / \frac{s}{\sqrt{n}}$$

s es la desviación estándar de la muestra, n el tamaño de la muestra,  $\bar{x}$  la media y  $x_0$  el valor fijado

$t_{crit}$  valor para  $\alpha = 0.05$  y grados de libertad  $\nu = n - 1$

Comparación de dos medias experimentales, cuando las dos muestras se han obtenido a partir de poblaciones con desviaciones estándar que no son significativamente diferentes

$$t_{calc.} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

Donde  $s_p$  es la varianza conjunta, n el tamaño de la muestra,  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  las medias de las muestras los grados de libertad  $\nu = n_1 + n_2 - 2$

Comparación de dos medias experimentales, cuando las dos muestras se han obtenido a partir de poblaciones con desviaciones estándar que son significativamente diferentes

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

Los grados de libertad  $\nu$  para el valor tabulado  $t_{\text{crítico}}$  es:

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}\right)}$$

pruebas t emparejadas - principio

- Se aplican dos procedimientos de análisis para medir varias muestras diferentes y se comparan los resultados
- El valor t se calcula como:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\bar{d}_{\text{diferencia}}}{s_{\text{diferencia}} / \sqrt{n}}$$

donde  $\bar{d}_{\text{diferencia}}$  y  $s_{\text{diferencia}}$  son la media y la desviación estándar de  $d_i$   
 $d_i$  es la diferencia entre valores emparejados

- El valor  $t$  crítico se toma de la tabla teniendo en cuenta el nivel de confianza y los grados de libertad  $n-1$

La prueba f establece si hay una diferencia significativa entre varianzas

- La prueba F utiliza la razón entre la varianza de dos muestras, es decir los cuadrados de las desviaciones estándar,  $s_1^2/s_2^2$ .
- Responde a la pregunta: ¿es la dispersión diferente, es decir, los dos conjuntos de datos provienen de poblaciones diferentes?

Esta comparación se puede hacer de dos formas:

1. ¿Es la precisión del procedimiento A mayor que la del procedimiento B (prueba de una cola) ?
2. ¿Es la precisión del procedimiento A significativamente diferente de la precisión del procedimiento B (prueba de dos colas)?

- El valor F se calcula de acuerdo a la ecuación :

$$F_{calc.} = s_1^2/s_2^2, \text{ donde } s_1^2 > s_2^2$$

La razón se compara con el valor  $F_{crítico}$  de tablas:

- $F_{crítico}$  para  $\alpha$  y correspondientes  $\nu_1, \nu_2$  (prueba de una cola)
- $F_{crítico}$  para  $\alpha/2$  y correspondientes  $\nu_1, \nu_2$  (prueba de dos colas)
- Si  $F_{calc} < F_{crítico}$  entonces las varianzas  $s_1^2$  y  $s_2^2$  no son significativamente diferentes al nivel de confianza utilizado
- Si  $F_{calc} > F_{crítico}$  entonces las varianzas  $s_1^2$  and  $s_2^2$  son significativamente diferentes al nivel de confianza utilizado
- $F_{crítico}$  se basa en dos valores de grados de libertad :

$$\nu_1 = n_1 - 1 \text{ y } \nu_2 = n_2 - 1$$



## Presentación de resultados de medidas

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 39

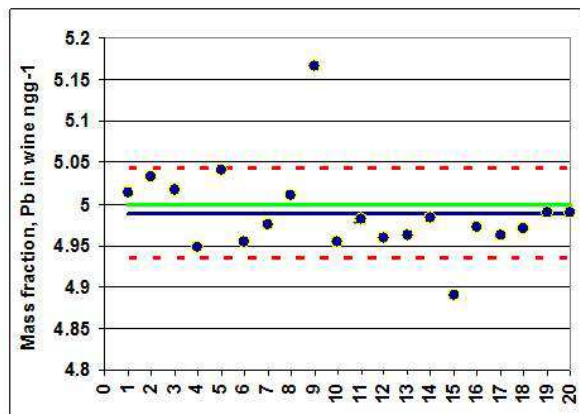
## Presentación de resultados

- Rechazo de valores anómalos
- Cifras significativas
- Redondeo de resultados
- Presentación con incertidumbre expandida

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 40



Datos	
1	5,01
2	5,03
3	5,02
4	4,95
5	5,04
6	4,96
7	4,97
8	5,01
9	4,97
10	4,96
11	4,98
12	4,95
13	4,96
14	4,98
15	4,89
16	5,16
17	4,96
18	4,97
19	4,98
20	4,99

28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 41

- Un resultado parece que difiere de los demás del conjunto
- Para utilizar la prueba de Grubbs para valores anómalos, es decir para verificar la hipótesis  $H_0$ : todas las medidas pertenecen a la misma población, se calcula el parámetro estadístico G

$$G_{calc.} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

donde  $x_i$  es el posible valor anómalo; y  $s$  y  $\bar{x}$  se calculan incluyendo todos los valores

- Si  $G_{calc.} > G_{crítico}$ , el valor sospechoso no pertenece a la misma población

28 Febrero2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 42

## Reglas para el número de cifras significativas

- Todos los dígitos distintos de cero son significativos - **1.234 g tiene 4 cifras significativas**
- Los ceros entre dígitos distintos de cero son significativos - **1002 kg tiene 4 cifras significativas**
- Los ceros a la izquierda del primer dígito distinto de cero no son significativos – **0,01° C tiene solo 1 cifra significativa**
- Los ceros después de dígitos distintos de cero a la derecha del punto decimal son significativos – **0,0230 mL tiene 3 cifras significativas**

## Cifras significativas

**Presentación de un resultados de medida:  $(201 \pm 26) \text{ ng g}^{-1}$**

El número de cifras significativas en un resultado es el número de cifras que se conocen con cierto grado de fiabilidad.

**Mantén todas las cifras durante los cálculos intermedios**



- "Es suficiente proporcionar  $u_c(y)$  y  $U$  con un máximo de dos cifras significativas, aunque en algunos casos puede ser necesario mantener dígitos adicionales para evitar errores de redondeo en cálculos posteriores"

(GUM 7.2.6)

**U y  $x \pm U$  tendrán el mismo número de cifras significativas.**

**Redondea el resultado final cuando la incertidumbre de la medida se haya calculado.**

Un resultado se puede presentar de la siguiente manera:

$$M_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$$

Pero, ¿qué es  
4,2 ?

- ¿Desviación estándar ?
- ¿Intervalo rectangular?
- ¿Intervalo triangular?
- ¿Intervalo de confianza sin especificar grados de libertad?
- ¿Intervalo de confianza con grados de libertad?
- ¿Incertidumbre combinada?  $u_c$
- ¿Incertidumbre expandida?  $U$ ; ¿se especifica "k" ?

**Si  $M_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k=2$ ), entonces 4,2 es incertidumbre expandida**

# ¡Usa el sentido común cuando utilices la estadística!

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 47

1) ¿Preguntas ?

2) Evaluación de la presentación

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 48

Información del copyright  
© Comunidades europeas, 2003-2009

La reproducción o traducción de este trabajo sin permiso de las Comunidades europeas va en contra de la ley. Se debe obtener permiso previamente a la reproducción o uso de cualquier parte de este trabajo. Las solicitudes para permisos o más información se deben dirigir a [JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu](mailto:JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu).

28 Febrero 2009  
© Comunidades europeas, 2003-2009

Estadística - 3.4

diapositiva 49



### 3.6 Selection and use of reference materials in Spanish



## Uso de materiales de referencia

© Comunidades europeas, 2003-2009



### Objetivos

Aprender:

- Diferencias entre MR y MRC
- Criterios para la elección correcta de MRC
- Uso correcto de MRC
- Rol de los MRC para asegurar la comparabilidad y exactitud en los resultados de medida del laboratorio

- Definiciones
- Tipos de MRs
- producción de MR
- Uso de MRs
- Suministradores de MRC
- Ejemplos de uso
- Conclusión

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 3

## ¿Por qué molestarse con MR? ¡Acreditación de laboratorios!

### *requisitos de ISO17025*

- |   |   |
|---|---|
| ✓ Métodos de ensayo y calibración (5.4)           | → Requisitos para reactivos, patrones y estándares de medida para validación de métodos |
| ✓ Equipamiento (5.5)                              |   |
| ✓ Trazabilidad de la medida (5.6)                 | → Uso apropiado de materiales de referencia (certificados)                              |
| ✓ Calidad de resultados de ensayos y medida (5.9) |   |
|   |   |
| ✓ Ambiente de laboratorio adecuado                | → Procedimientos para comprobar y proporcionar resultados                               |
| ✓ Equipamiento adecuado                           |   |
| ✓ Personal educado, entrenado y experimentado     | → Almacenamiento y manejo de muestras apropiado   |
| ✓ Procedimientos y registro de entrenamiento      | → Participación en ensayos de aptitud   |

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 4

Lo que se presenta aquí es la **mejor práctica**  
en el uso de materiales de referencia  
*... ¡en muchos casos esto no se usa!*

Los estándares de calidad en la preparación  
no se siguen sistemáticamente por todos  
los suministradores

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 5

## Términos comunes

- ✓ Estándares
  - Estándar internacional y nacional (de medida)
  - Estándar primario y secundario
  - Estándar nacional
  - Estándar de referencia
  - Estándar de trabajo
- ✓ Materiales de referencia (CRM, SRM, ...)
  - MR primario y secundario
  - MR de laboratorio, MR interno, MR “de la casa”
  - MR de matriz
- ✓ disolución de calibración
- ✓ muestra de control

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 6



**Material de referencia (MR)** es un material, suficientemente **homogéneo** y **estable** en referencia a propiedades especificadas, que han sido bien establecidas como adecuadas para su uso previsto en un proceso de **medida** o en un examen de **propiedades nominales**

Notas para la definición de MR

*Nota 1.* El examen de una propiedad nominal proporciona un valor nominal con una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida.

*Nota 2.* MR con o sin **valores de magnitud** asignados se pueden usar para el control de la **precisión de la medida** mientras que sólo MR con valores asignados se pueden usar para la **calibración** o el control de la **veracidad de la medida**.

*Nota 3.* “MR” engloba tanto materiales con **magnitudes** y como con **propiedades nominales**.

- *Nota 4.* Un MR se incorpora en algunos casos en aparatos especialmente fabricados.
- *Nota 5.* Algunos MR tienen valores de magnitudes asignados que son trazables a unidades de medida fuera de un sistema de unidades. Estos materiales incluyen vacunas a las que la OMS ha asignado unidades internacionales.
- *Nota 6.* En una medida dada, un MR sólo puede usarse para la calibración o para garantizar la calidad de la medida.
- *Nota 7.* La especificación de un material de referencia debería incluir su trazabilidad, indicando su origen y procesado.

Definición de MRC

**Material de referencia certificado (MRC)** es un material de referencia acompañado de documentación emitida por un organismo fidedigno con uno o más valores de propiedades especificados con incertidumbres y trazabilidades asociadas, utilizando procedimientos válidos

(VIM 3, Guía ISO/IEC 99:2007)

*Nota 1.* La 'Documentación' se proporciona en la forma de un 'certificado'.

*Nota 2.* Los procedimientos para la producción y certificación de MRC están definidos, p.e. en las guías ISO 34 y 35.

*Nota 3.* En esta definición, "incertidumbre" cubre tanto 'incertidumbre de medida' como 'incertidumbre asociada al valor de una propiedad nominal', tales como identidad y secuencia. La "Trazabilidad" cubre tanto la '**trazabilidad metrológica** del valor de una magnitud' como la 'trazabilidad del valor de una propiedad nominal'.

*Nota 4.* Los valores de magnitudes especificadas de los materiales de referencia certificados requieren de trazabilidad metrológica con la incertidumbre de medida asociada.

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 11

Ejemplo de certificado



**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

ERM®-BD273

El valor certificado es trazable al SI

El certificado es válido por un año después de la compra  
La cantidad mínima de muestra a tomar es 1 g

TOASTED BREAD		
	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1)</sup> [mg/kg]	Uncertainty <sup>2)</sup> [mg/kg]
Acrylamide	425	29

1) Unweighted mass value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI.  
2) Expanded uncertainty with a coverage factor of  $k=2$  according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.  
Sales date:  
The minimum amount of sample to be used is 1 g

**NOTE**

European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LOG. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, December 2005

Signed:   
Prof. Dr. Hendrik Emons  
Unit for Reference Materials  
EC-JRC-IRMM  
Retsewagweg 111  
2440 Geel, Belgium



Registration No. 205-TEST  
ISO Guide 34 for the  
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.  
Page 1 of 2

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

diapositiva 12



DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA

MÉTODOS ANALÍTICOS  
USADOS EN LA CERTIFICACIÓN

INSTRUCCIONES PARA SU USO  
... para validación de métodos y  
control de calidad

Ejemplo de certificado

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The matrix material ERM-BD273, consists of 30 g of toasted bread powder of particle size smaller than 500 µm, stored in amber glass bottles under inert atmosphere and kept at a temperature of - 20 °C until delivery.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

The participant laboratories applied validated methodologies of their own choice which in all cases included a mass spectrometric detection, coupled to different separation techniques, either gas chromatography or high performance liquid chromatography. Chromatographic columns employed differed in their dimensions and stationary phases. Diverse sample extraction strategies and clean up procedures were used and in some cases derivatisation by bromination was applied. Quantification was performed by mass spectrometry in the presence of an isotopically labelled standard, either deuterated acrylamide or <sup>13</sup>C<sub>6</sub> acrylamide, employing instrumental conditions and focusing on identification and quantification ions which varied from one method to the other.

PARTICIPANTS

- Eurofins, Wiertz-Eggert-Schäfer, Hamburg (DE)
- Lebensmitteluntersuchungsamt, Wien (AT)
- VWA Keuringsdienst van Waren, Eindhoven (NL)
- Lebensmittelchemisches Institut, Köln (DE)
- Kantonales Labor, Zürich (CH)
- Dublin Public Analyst Laboratory, Dublin (IE)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- German Research Centre of Food Chemistry, Garching (DE)
- Nestlé Research Center, Lausanne (CH)
- General Chemical State Laboratory, Food and Environment Division, Athens (EL)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Stuttgart (DE)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Sigmaringen (DE)
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (BE)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)

The German Research Centre of Food Chemistry contributed to the material characterisation with three different methods, each of them having a different laboratory code assigned.

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

ERM-BD273 is intended for method validation and quality control purposes. The certified value has been assigned to the material and is only valid if the material is used as such. The water content of 2.7 ± 0.2 g/100 g has been estimated by Karl Fischer Titration (on 5 units randomly chosen).

STORAGE

Upon receipt, the unopened bottles of the material should be kept at a temperature equal to or lower than - 20 °C for long-term storage. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:  
(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights, or  
(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on [www.erm-crm.org](http://www.erm-crm.org). A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission - Joint Research Centre  
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
Reference 111, 9 - 2440 Geel (Belgium)  
Telephone: +32 (0)14 271 722 - Telefax: +32 (0)14 290 40

Page 2 of 2

14 de mayo 2009

© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 13

Tipos de MRCs según su uso

- Sustancias puras para calibración  
(p.e. disolución de Pb para preparar disolución estándar para AA)
- Sustancias puras para igualar matrices  
(p.e. Cu de alta pureza para hacer series de calibración Zn/Cu para ICP)
- MRCs con matriz compleja  
(p.e. colesterol en suero)
- Estándares físico-químicos  
(p.e. ácido benzoico con punto de fusión especificado)

14 de mayo 2009

© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 14

Material de referencia con matriz compleja:  
Una sustancia “natural” en la que se han  
caracterizado sus componentes químicos  
mayoritarios, minoritarios o trazas, p.e. una  
matriz que contiene los compuestos de  
interés.

(EA-04/14)

**Mensurando:** lo que intentas medir

- independiente del procedimiento de medida  
*(después de digestión completa de la muestra, p.e. contenido de “Pb total”  
en un suelo)*
- dependiente del procedimiento, es decir,  
un mensurando definido operacionalmente  
*(extracción en distintos medios y/o a distintas condiciones, p.e. contenido de  
Pb de un suelo tras extracción con agua regia a 80°C durante 24 h)*

¡Se especifica el método!

### LGC6139(RM) Metals in River clay sediment

The extractable metal content refers to metals soluble in hot *aqua regia* using method ISO11466 (1995). The total metals content was determined using at least two of the following procedures: chemical dissolution techniques, X-ray fluorescence and NAA.

Ref. values:

**Total Metals** – Al 5.7%, Ba 584 mg kg<sup>-1</sup>, Ca 4.2%, Cr 126 mg kg<sup>-1</sup>, Cu 96 mg kg<sup>-1</sup>, Fe 3.2%, K 1.8%, Mg 1.2%, Mn 0.11%, Na 0.58%, Ni 44 mg kg<sup>-1</sup>, Pb 176 mg kg<sup>-1</sup>, Rb 108 mg kg<sup>-1</sup>, Si 27.4%, Sr 154 mg kg<sup>-1</sup>, Ti 0.36%, Zn 530 mg kg<sup>-1</sup>

**Extractable Metals** – Cd 2.3 mg kg<sup>-1</sup>, Cr 80 mg kg<sup>-1</sup>, Cu 92 mg kg<sup>-1</sup>, Hg 1.2 mg kg<sup>-1</sup>, Pb 160 mg kg<sup>-1</sup>, Ni 38 mg kg<sup>-1</sup>, Se 0.59 mg kg<sup>-1</sup>, Zn 513 mg kg<sup>-1</sup>

De acuerdo con ISO 35  
producir MR(C)s es ...

...el proceso integrado de:

- planificación y control de la producción
- la correcta preparación del material
- demostración de la **homogeneidad y estabilidad**
- la caracterización del material y
- completa evaluación de la incertidumbre de la medida



- Competencia técnica  
Experiencia e infraestructura para procesar el material con las propiedades deseadas de forma adecuada, especialmente para MRCs de matriz compleja
- Capacidad demostrada para:
  - para producir un valor de referencia en el proceso de certificación
  - Evaluar la incertidumbre del resultado
  - Establecer su trazabilidad metrológica

### Ejemplo

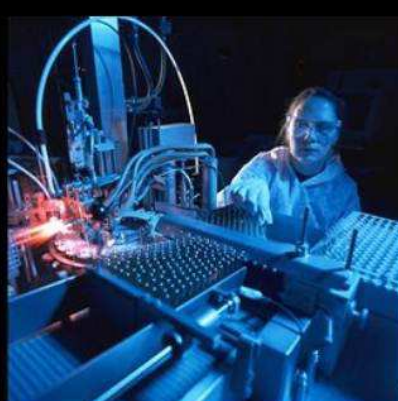
*Preparar 5000 botellas de una muestra de pescado para medidas de contenido de Hg, con homogeneidad y estabilidad demostrada*

14 de mayo 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 19

© Comunidades europeas, 2003- 2009



IRMM-RM  
2003 ©

Incertidumbre expandida  $U_{CRM}$  de la media de la concentración de 1 unidad después de almacenarlo por un tiempo y después del transporte

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2 + u_{char}^2}$$

Factor de cobertura
Homogeneidad entre botellas
Estabilidad a corto plazo
Estabilidad a largo plazo

Caracterización (Certificación)

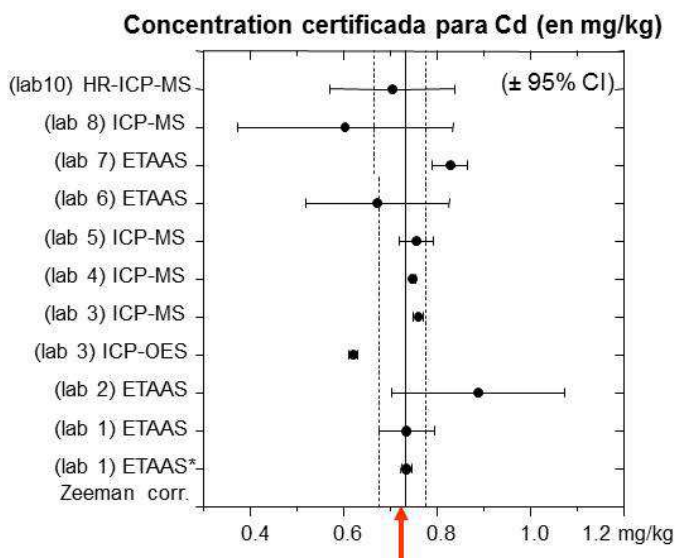
14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 21

Caracterización - Asignación de valores

- ✓ 1 método / 1 lab
- ✓ 1 método / M labs
- ✓ N método / 1 lab
- ✓ N método / M labs  
(guías ISO 34 y 35)
- ✓ por asignación



*Contribución de la caracterización a la incertidumbre del MRC*

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 22

- Declarar la trazabilidad del valor certificado  
(p.e. trazabilidad al S.I., o a valores obtenidos con método XYZ)
- Declarar una incertidumbre del valor certificado
- Demostrar trazabilidad e incertidumbre del valor certificado  
(p.e. en un informe de certificación; prueba experimental de capacidad demostrada por participar en intercomparaciones internacionales como las del BIPM)
- Producido de acuerdo a ISO-35 e ISO-34 (preferiblemente)

OK, nos podemos fiar de los MRCs

- ¿Se puede elegir (matriz similar, nivel de concentración)?
- ¿Cuáles son **tus** requisitos de incertidumbre?
- ¿Cuál es la incertidumbre  $U_{MRC}$ ?
- ¿Contribución de  $U_{MRC}$  en tu resultado de medida?
- ¿Trazabilidad de los valores del MRC?
- ¿suministrador del MRC acreditado?
- ¿Coste?



- Comprobar uso previsto
- Seguir las “Instrucciones de uso” dadas por el suministrador
- Cumplir con la cantidad mínima de muestra prescrita
- Respetar la temperatura de almacenamiento (-20, +4, +18 °C)
- Cuidado con la absorción de humedad (p.e. actividad biológica)
- Corregir los resultados al nivel establecido (p.e. a materia seca si es necesario)
- Evitar la contaminación
- Si hay un método prescrito, aplicar el protocolo correspondiente
- No utilizar los MRCs más allá de su fecha de caducidad (a no ser que se haya alargado la validez del certificado)

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 25

Algunas veces es necesario incluir una corrección por el contenido en humedad. Ejemplo:

La muestra se debe usar tal y como está en el envase, ¡pero los valores de referencia se aplican a masa seca!

¡El contenido en humedad se determina usando una porción separada del MRC!

**CRM BCR 700 extractable trace elements in organic-rich soil**

... The sample must be used as it is from the bottle. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 1 g which should be dried in an oven at  $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$  for 2-3 h until constant mass is attained. ...

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 26

*La elección del MRC apropiado por el usuario con respecto a la matriz de la muestra, intervalo de concentración e incertidumbre de las propiedades certificadas es **esencial***

Información y catálogos disponibles en la web:

COMAR	<a href="http://www.comar.bam.de">www.comar.bam.de</a>
IRMM	<a href="http://www.irmm.jrc.be">www.irmm.jrc.be</a>
BAM	<a href="http://www.bam.de">www.bam.de</a>
NIST	<a href="http://www.nist.gov">www.nist.gov</a>
LGC	<a href="http://www.lgc.co.uk">www.lgc.co.uk</a>
ERM	<a href="http://www.erm-crm.org">www.erm-crm.org</a>
VIRM	<a href="http://www.virm.net">www.virm.net</a>
otros	...

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 27

Los MRC se pueden usar para:

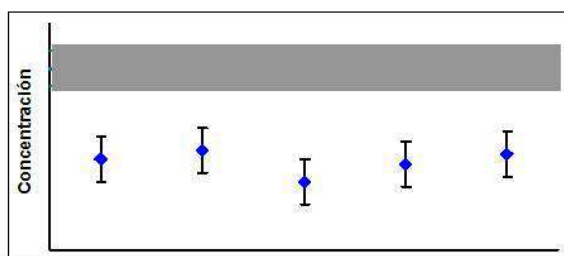
- La calibración como parte del procedimiento de medida
  - sustancias puras
  - MRC de matriz compleja (p.e. análisis de acero por XRF)
- Validación del procedimiento de medida
- Control de calidad y garantía de calidad
- Comparaciones con materiales del laboratorio

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 28

- Validación de procedimientos de medida (*¿obtengo el valor del certificado utilizando mi procedimiento experimental?*)
- Verificación del uso correcto del método



*¿Por qué hay sesgo?  
¿Qué está mal en mi procedimiento?*

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 29

MRCs en la práctica (1)

- 1) Disolución estándar, → Calibración  
Sustancias puras → “matrices iguales” (*p.e. análisis de agua*)  
→ Dopar / adiciones estándar

Ejemplo 1

Riesgo alimentario reciente:

MPA\* en residuos de sucrosa farmacéutica, transporte no declarado/llega a Bélgica

→ ¡terminó en comida humana!

Problema de medida / Mensurando:

Contenido total de MPA en limonada [mg/kg]

MRC disponible: MPA puro (\**acetato de medroxyprogesterona*)

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 30



No había ningún método disponible para estimar NPA en limonada

Método:

- Procedimiento para MPA en suero humano por GC-MS  
*bibliografía = [Choi y col. (2001)]*
- **Modificar** procedimiento para medir MPA en muestra de limonada
- Usar método de adiciones estándar
- **Dopar** la muestra con MPA puro
- Determinar el contenido de MPA en la limonada.
  - ① validación requerida
  - ② homogeneidad de la limonada
  - ③ homogeneidad del dopaje de la limonada
  - ④ comportamiento del dopaje y del mensurando en la muestra
  - ⑤ trazabilidad de la sustancia pura

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

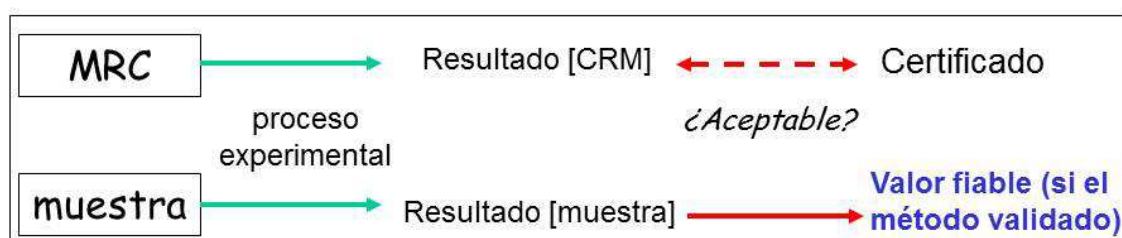
CRM-es-3.1

diapositiva 31

## 2) MRC de “matriz” disponible

### 2.1 “iguales”

(muestra de sedimento ; MRC de sedimento ; intervalo de concentración **similar**)



Matriz similar Y concentración de analito similar

- Muestra de suero vs. MRC de suero
- Muestra de acero vs. MRC de acero
- Muestra de agua natural vs. MRC de agua

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 32

## 2.2 Matrices similares

(muestra de sedimento ; MRC de suelo; intervalo de concentración *diferente*)

*mismo razonamiento que en 2.1*

*PERO, ¿se comportan las dos matrices de igual manera a lo largo de todo el proceso experimental?*

→ *analizar otro MRC para confirmar*

Matriz similar / concentraciones de analito diferentes  
matrices diferentes / concentraciones de analito similares

- vino (país 1) y MRC de vino (país 2)
- sedimento de río y MRC de suelo calcáreo

→ *comprobar interferencias*

### Problema de medida:

Determinar contenido de Cu y Fe en papel,  
a niveles de mg/g, con incertidumbre del 10%.

- No hay procedimiento estándar internacional escrito
- No hay disponible MRC de papel (igual)

### Procedimiento sugerido:

*muestra 0.8 g papel, digestión microondas ...; dilución con HNO<sub>3</sub> (1 M)*

- Medir con ICP óptico o ICP-MS; - Intervalo 0.1-100 µg/l

- Interferencias espectrales posibles

-Comprobar la composición de la muestra digerida para elegir MRC

❖ *“muestra de papel digerida” igual a MRC de agua*

falso

Uso un MRC por lo que mi medida es  
**automáticamente** correcta

- Usa métodos validados
- Participa en Comparaciones inter laboratorios
- Implementa el control de calidad interno usando materiales de control de calidad
- Implanta un sistema de calidad
  - procedimientos escritos
  - mantenimiento y calibración del equipamiento de medida
  - preparación del personal
  - control de documentos, etc.

- Elige el MR apropiado
  - concentración correcta
  - matriz apropiada
- Usa MR dentro del alcance del certificado
- Comprueba idoneidad de la incertidumbre
- Comprueba la trazabilidad del valor



# Usa MRCs cuando puedas, **PERO** úsalos apropiadamente

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 37

1) ¿Preguntas ?

2) Evaluación del módulo

14 de mayo 2009  
© Comunidades europeas, 2003- 2009

CRM-es-3.1

diapositiva 38

Información del copyright  
© Comunidades europeas, 2003-2009

**La reproducción o traducción de este trabajo sin permiso de las Comunidades europeas va en contra de la ley. Se debe obtener permiso previamente a la reproducción o uso de cualquier parte de este trabajo. Las solicitudes para permisos o más información se deben dirigir a [JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu](mailto:JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu).**



## Ejercicios Inter-Laboratorio (ILC)

© Comunidades europeas, 2003-2007



### Objetivos

- Familiarizarse con los ILC
- Presentar un compendio sobre
  - Organización
  - Participación
- Proporcionar una guía sobre
  - Selección
  - Participaciónn



- Definiciones
- Objetivos de ILCs
- Por qué participar
- Cómo se organizan los ILC
- Asignación de valores y evaluación
- Organizadores de ILC
- Selección de ILCs y PTs apropiados
- Cómo participar

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 3

### **Ejercicios Inter-Laboratorio - ILC**

*‘Organización, realización y evaluación de ensayos realizados sobre la misma muestra o similares por dos o más laboratorios siguiendo unas condiciones predeterminadas’ (ISO/IEC 17043, § 3.4)*

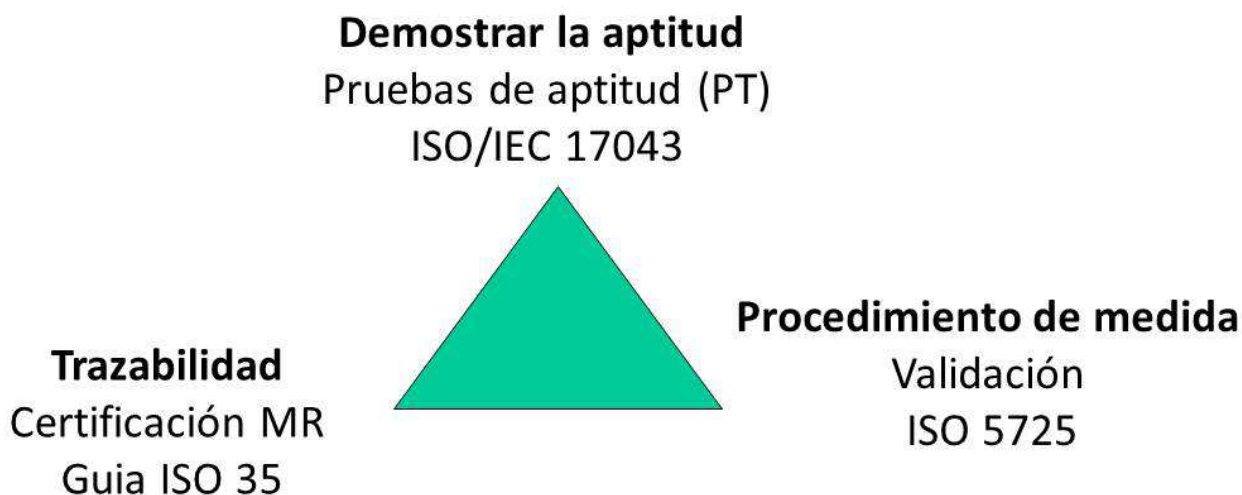
### **(Laboratorio) Pruebas de aptitud o pericia - PT**

*‘Evaluación de la calidad de los resultados generados por los laboratorios participantes mediante ejercicios inter-laboratorio’ (ISO/IEC 17043, § 3.7)*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 4



20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 5

ILC para Validar los procedimientos de  
medida por varios laboratorios

- Objetivo: determinar la repetibilidad del método " $s_r$ " y la reproducibilidad (entre lab.) " $s_R$ "
- Evaluación utilizando ANOVA (Análisis de la Varianza)
- Comprobación de posibles datos anómalos (antes de promediar/concluir)
  - Test de Cochran para datos anómalos en la varianza,
  - Test de Grubbs para datos anómalos en la media

referencia:

*ISO 5725-2*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 6

- Objetivo: determinar el valor certificado y su incertidumbre en Materiales de Referencia
- Estimación de la incertidumbre,  $u_{char}$
- Reunión de Discusión Técnica

*referencias:*

*Guía ISO 35*

*Guía ISO 99*

*Presentación MR*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 7

ILC para evaluar los resultados de los  
laboratorios (PT)

- Objetivo: evaluar la calidad de los resultados de los laboratorios (demostrar su aptitud)
- Parámetros de la Evaluación:
  - Valor Asignado
  - Indicadores del Comportamiento

*referencias:*

*ISO/IEC 17043*

*ISO 13528*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 8



*‘confiar está bien, pero demostrar es mejor’*

- Para demostrar tu competencia a
  - ‘ti mismo’ (en tu lab.)
  - tus clientes directos
  - terceras personas (p.e. acreditación)
- Para mejorar las habilidades en la medida (*aspecto educativo*)
- De acuerdo con la norma ISO/IEC 17025 § 5.9:

*sólo una instantánea*

*El laboratorio dispondrá de procedimientos de control de la calidad para comprobar la validez de las pruebas que realiza. Esta comprobación deberá ser planificada y revisada, y debe incluir....b) la participación en ejercicios de intercomparación o pruebas de aptitud o pericia;*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 9

## **I - Diseño**

- Establecer los objetivos/objetivo
- Selección del organizador
- Selección de la muestra/matriz y mensurando/analito
- Selección del proveedor del material
- Preparación del material de Prueba
- Prueba de Homogeneidad y estabilidad
- *Determinación del valor a asignar/referencia y su incertidumbre*
- Selección de los participantes

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 10

## II - Ejecución

- Distribución de las muestras de ensayo entre los participantes
- Análisis por los participantes (*cuantificación del mensurando*)
- Envío de los informes de los participantes al Organizador

## III - Evaluación

- Evaluación de los resultados
- Envío de los resultados por el Organizador a participantes (*feedback*)
- Sacar Conclusiones → *acción correctora*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 11

## Criterios para Evaluar el Comportamiento son fijados por ...

- Organizador del PT/ ILC
- Entidad acreditadora
- Entidad reguladora
- Propios laboratorios participantes

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 12

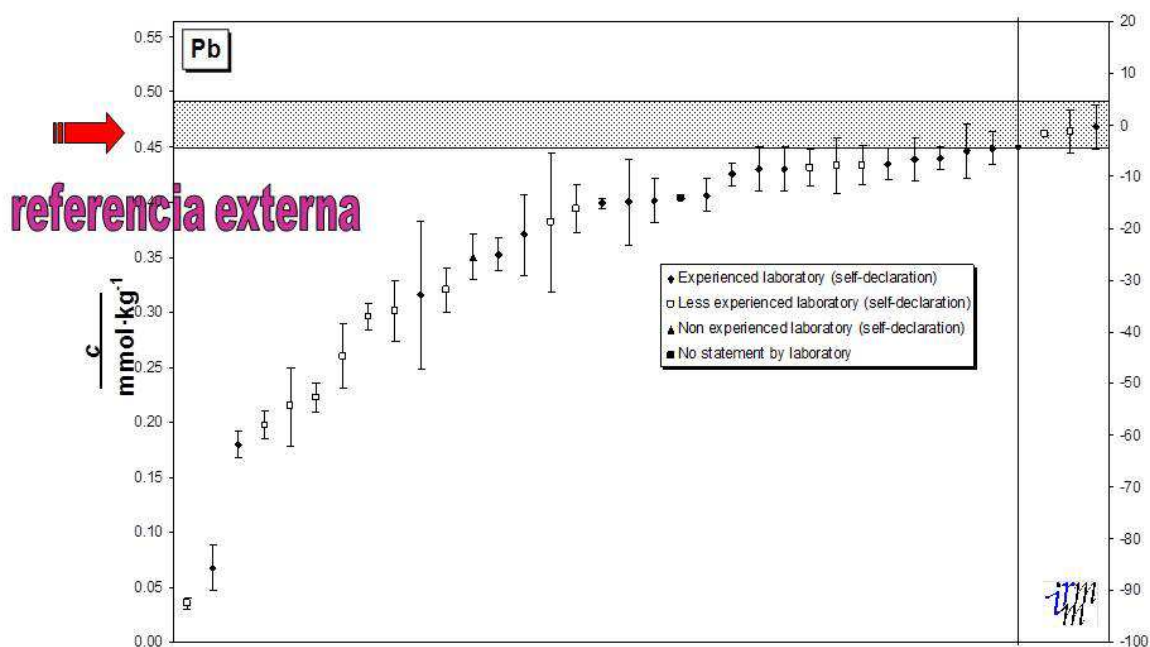
- Valor nominal
  - Mediante la preparación (gravimétrica/volumétrica)
- Valor derivado a partir de
  - resultados de todos los participantes
  - subconjunto (después de eliminar resultados anómalos)
- Valor de Referencia independiente de los resultados de los participantes, con *calidad metrológica* demostrada
  - ➔ trazabilidad e incertidumbre pequeña
  - ➔ vinculado a una infraestructura internacional de medida

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 13

## IMEP-13 (directiva 94/62/EC) Elementos traza en polietileno



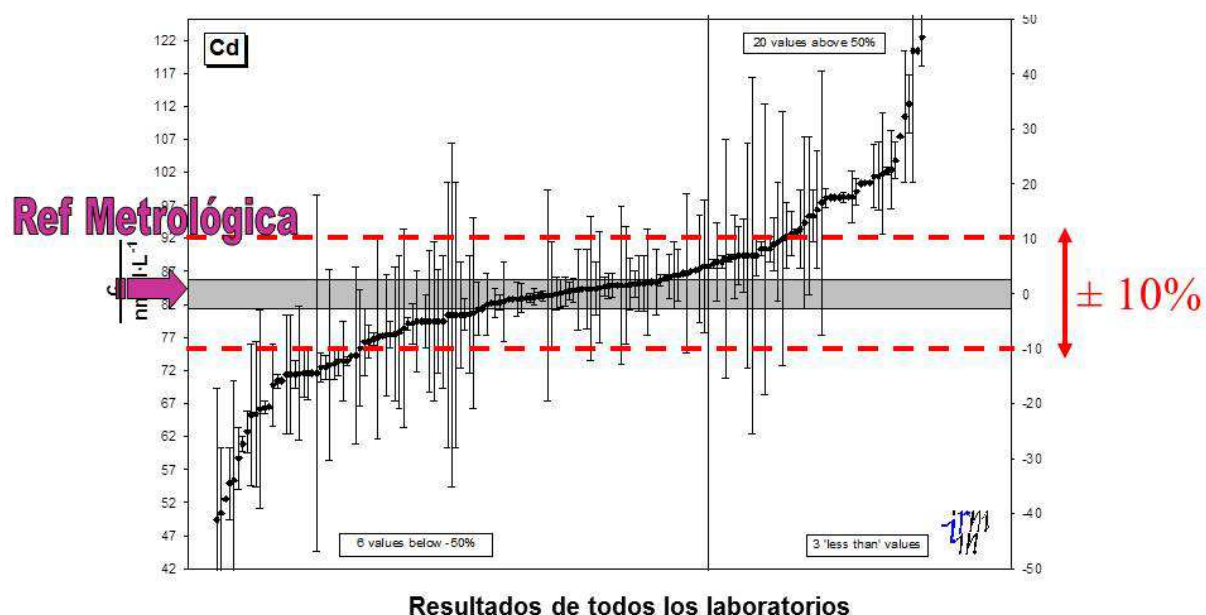
Resultados de todos los participantes.

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 14





*intervalo de desviación fijado externamente, por ejemplo, por legislación 98/83/EC*

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 15

## Tratamiento Estadístico

- ¡Sólo una herramienta, no es lo más importante!  
¡Utilice el sentido común y su experiencia técnica!
- Depende del tipo de ILC
- Necesario en:
  - caracterización de la muestra
  - evaluación de datos – tratamiento de resultados
  - evaluación del comportamiento

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 16

- Porcentaje de Diferencia  $\frac{x_{lab} - X_{ref}}{X_{ref}} \cdot 100$
- Z-scores;  $Z = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{s}$
- zeta score;  
(similar a número En)  $zeta = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$

$x_{lab}$ : resultado de lab.       $u_{lab}$ : incert. estan. del resultado de lab.  
 $X_{ass}$ : valor asignado       $u_{ass}$ : incert. estan. del valor asignado  
 $s$ : desviación estándar del estudio de aptitud

(ISO/IEC 17043, B.3.1.3)

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 17




- “s” se elige por los organizadores (de acuerdo con ISO 13528)
  - un objetivo de comportamiento adecuado al fin previsto, determinado por juicio experto o por regulaciones
  - una estimación de rondas previas de ensayos de aptitud o expectativas basadas en la experiencia
  - una estimación de un modelo estadístico
  - los resultados de estudios de precisión
  - resultados de participantes, desviación estándar tradicional o robusta basada en resultados de los participantes
- Es posible que un comportamiento específico falle el z-score y pase el zeta-score

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

Slide 18

*Ejemplos comunes de aplicación de los “scores” son:*

	Comportamiento	Z score $ z $	$E_n$ score
	Satisfactorio	$\leq 2$	$\leq 2$
	Cuestionable	$> 2$ pero $\leq 3$	$> 2$ pero $\leq 3$
	Insatisfactorio	$> 3$	$> 3$

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 19

Un ejemplo real

**IMEP-16**



Mensurando : concentración de  
Pb en una botella de  
vino

Métodos : (ET/GF)- AAS  
ICP-MS, ICP-AES

Participantes:	130
Labs con Experiencia:	S/N
Con Sistemas de Calidad:	S/N
Acreditado:	S/N

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 20



*Mensurando  
conocido*

Código del Lab = X

País = ???

Método Instrumental: #####

Tratamiento Muestra (digestión, extracción, ...)

Calibración (int, ext, adición std)

Corrección por humedad (cuando necesario)

Obtengo:

[Pb] =  $(25,5 \pm 1,6) \mu\text{g/l}$  (k=2)

¿Cómo me comporté?

¿Evaluación incertidumbre? ☐ Y ☐ N

¿Experiencia en el campo? ☐ Y ☐ N

¿Método prescrito? ☐ Y ☐ N

¿Sistema de Calidad? ☐ Y ☐ N

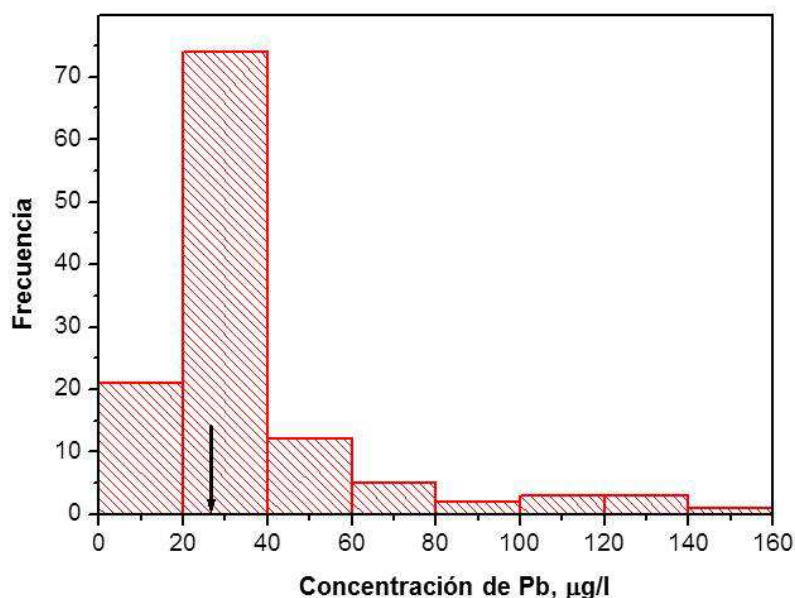
¿Acreditado? ☐ Y ☐ N

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 21

Distribución de los resultados

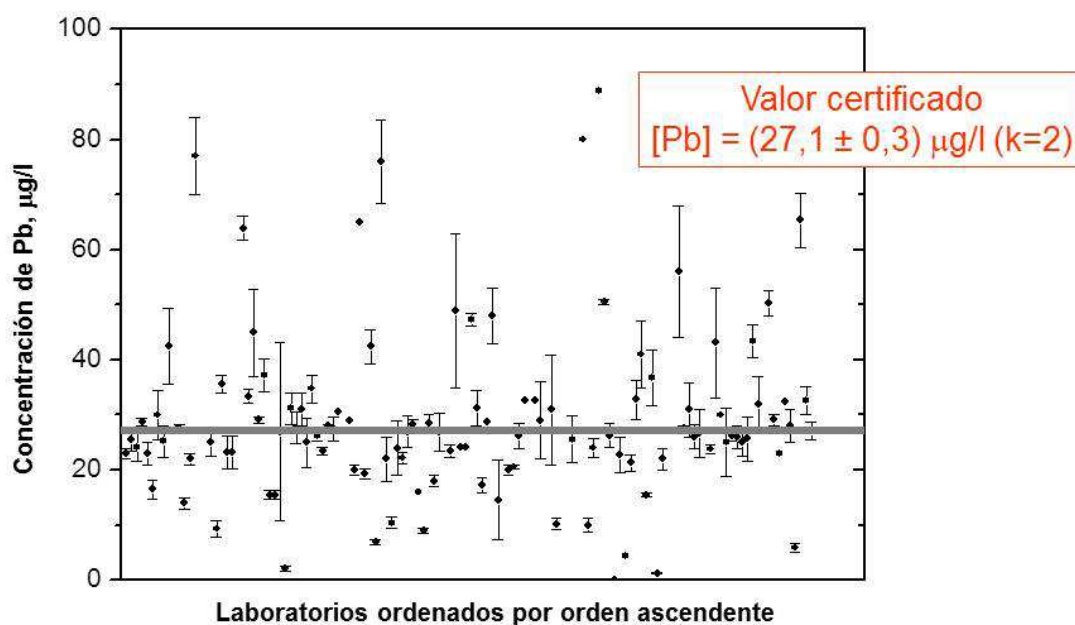


Los valores obtenidos se extienden desde "- 130" hasta "3000" (µg/l)

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

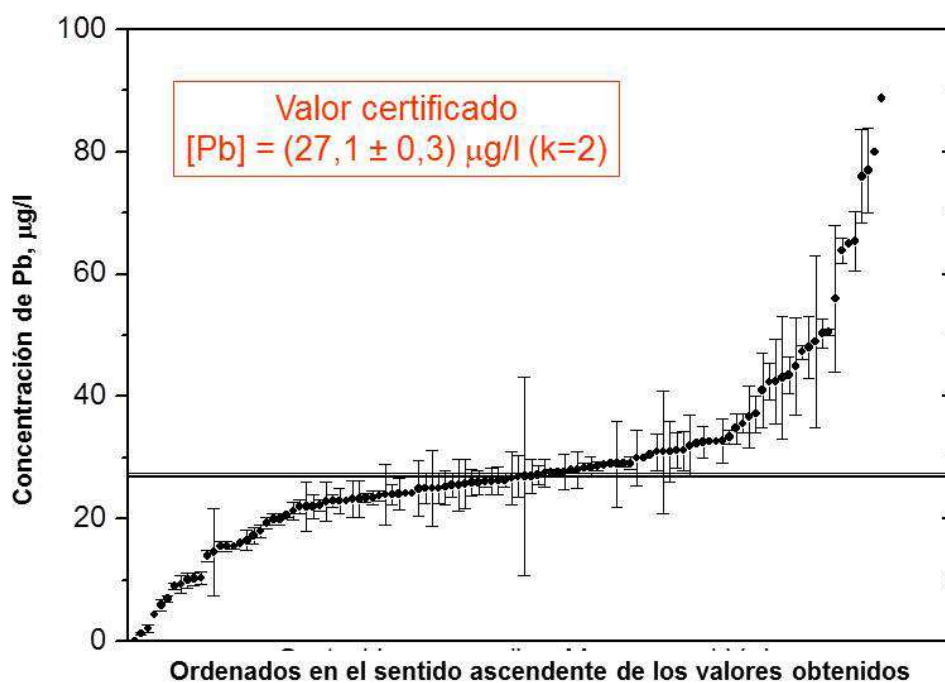
diapositiva 22



20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

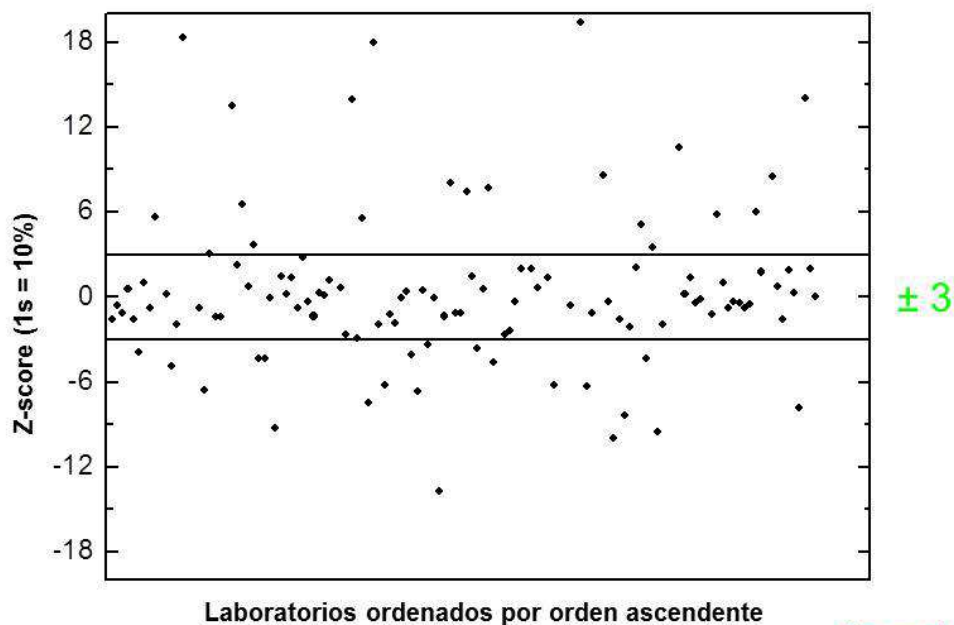
diapositiva 23



20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 24



**1s = 10%**

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 25

**¿Cómo he quedado?**

	valor	U (k=2)	u	RSu
ref	27,13	0,33	0,165	0,6%
lab	25,5	1,6	0,8	3,1%

*Expandido      Combinado*

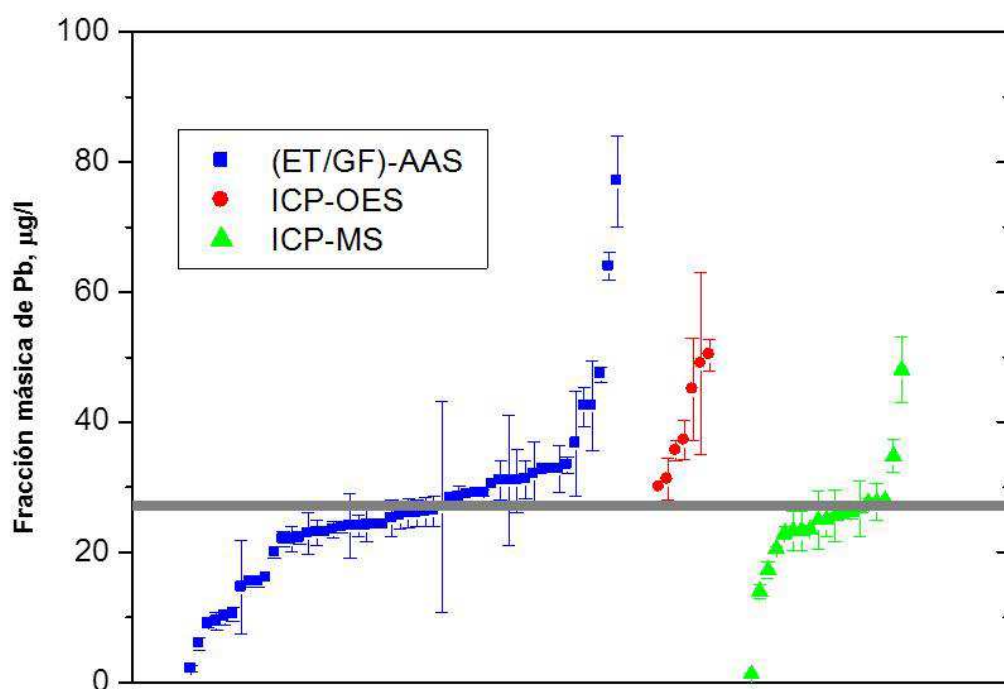
**% Diferencia = 6 %**  
**Z = 0,54**      pasa  
**zeta score = 1,99**      pasa

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 26





20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 27

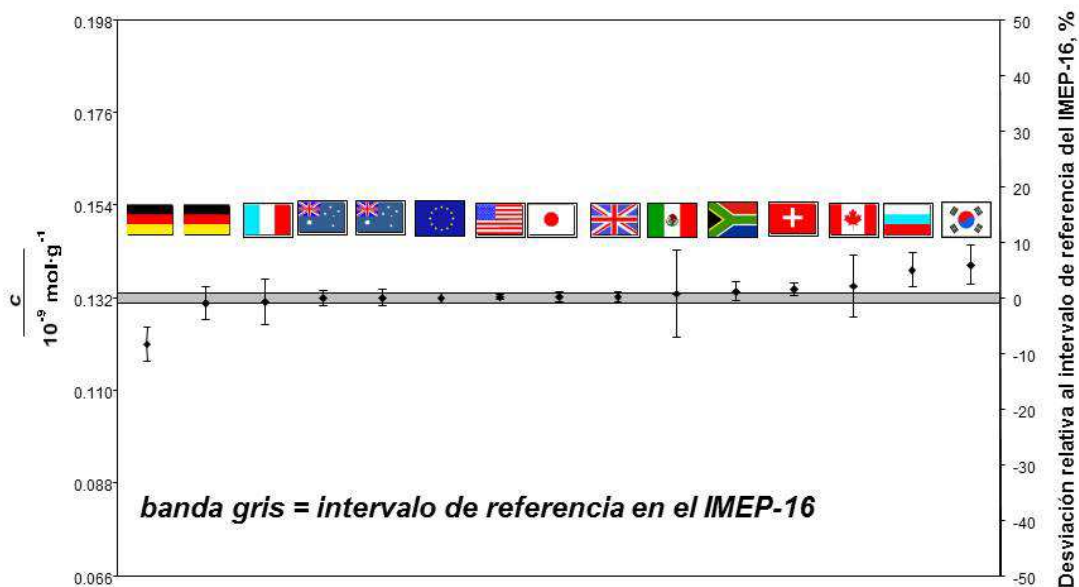
- 1) 'Error importante'  
(sistema de medida fuera de control, error en los cálculos)
- 2) El 'Modelo' de Medida es incorrecto: la descripción matemática de la realidad es incompleta,  
(p.e. sesgos no considerados: ¿digestión?, ¿extracción?)
- 3) Infravaloración de la incertidumbre de alguna magnitud de entrada importante
- 4) Combinación de 2) y 3)

**¿Comportamiento insatisfactorio? → Encontrar el fallo e implementar la acción correctora**

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 28



Resultados de todos los participantes en el CCQM-P16

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 29

### ¿Quién organiza los ILC/PT?

- Organizaciones internacionales
- Institutos de metrología nacionales
- Proveedores comerciales
- Otros (?)

**[www.eptis.bam.de](http://www.eptis.bam.de)**

(Sistema de información europeo de ejercicios PT)

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 30

### Responsabilidad del laboratorio

- Concordancia del problema analítico a evaluar
  - Concordancia de la propiedad a medir
  - Concordancia del nivel de concentración
  - Concordancia de las matrices
  - Frecuencia de ejercicios PT
- Competencia del proveedor de PT (p.ej. acreditación ISO 17043)
- Aspectos educativos
- Evaluación de los resultados

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

Slide 31

### Cómo participar

- NO trates la muestra del PT como una muestra “ESPECIAL”
- Respeta el protocolo de participación
- Usa los procedimientos de rutina
- Resalta los aspectos educativos
- Usa operadores diferentes
- Resultados no satisfactorios... llevan a acciones correctoras

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

Slide 32



**incluso resultados no satisfactorios  
pueden ser útiles**

**si aprendes de ellos y mejoras**

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

Slide 33

1) ¿Preguntas ?

2) Módulo de Evaluación

20 diciembre 2010 ©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 34

Información del copyright  
© Unión europea , 2010

**La reproducción o traducción de este trabajo sin permiso de las Comunidades europeas va en contra de la ley. Se debe obtener permiso previamente a la reproducción o uso de cualquier parte de este trabajo.**

**Las solicitudes para permisos o más información se deben dirigir a  
JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.**

20 diciembre 2010  
©Unión europea, 2010

ILC-es-3

diapositiva 35

Europe Direct is a service to help you find answers to your questions about the European Union

Freephone number (\*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(\*) Certain mobile telephone operators do not allow access to 00 800 numbers or these calls may be billed.

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet.

It can be accessed through the Europa server <http://europa.eu>.

How to obtain EU publications

Our publications are available from EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu>),

where you can place an order with the sales agent of your choice.

The Publications Office has a worldwide network of sales agents.

You can obtain their contact details by sending a fax to (352) 29 29-42758.

European Commission

**EUR 26584 ES – Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements**

Title: TrainMiC® Presentations Translated in Spanish

Authors: Ewa Bulska (Warsaw university, Poland), Ricardo Bettencourt da Silva (Lisbon university, Portugal), Martina Hedrich (BAM, Berlin, Germany), Bertil Magnusson (SP Technical Research Institute of Sweden, Borås, Sweden), Nineta Majcen (EuCheMS, Brussels, Belgium), Snježana Marinčić (Institute of Public Health Dr. Andrija Štampar, Zagreb, Croatia), Ioannis Papadakis, International Quality Certification, Athens, Greece), Marina Patriarca (Istituto Superiore di Sanità, Rome Italy), Emilia Vassileva (International Atomic Energy Agency, Monaco), Philip Taylor (EC-JRC-IRMM, Geel Belgium). Translated by: Antonio Canals (University of Alicante, Spain), Montserrat Hidalgo (University of Alicante, Spain), Carlos Moreno (University of Cádiz), José María Orea (Complutense University of Madrid), Gorka Arana (University of the Basque Country).

Luxembourg: Publications Office of the European Union

2014 – 154 pp. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – Scientific and Technical Research series – ISSN 1018-5593 (print), ISSN 1831-9424 (online)

ISBN 978-92-79-38207-9 (PDF)

ISBN 978-92-79-38208-6 (print)

doi:10.2787/94859



## JRC Mission

As the Commission's in-house science service, the Joint Research Centre's mission is to provide EU policies with independent, evidence-based scientific and technical support throughout the whole policy cycle.

Working in close cooperation with policy Directorates-General, the JRC addresses key societal challenges while stimulating innovation through developing new methods, tools and standards, and sharing its know-how with the Member States, the scientific community and international partners.

*Serving society  
Stimulating innovation  
Supporting legislation*

doi:10.2787/94859

ISBN 978-92-79-38207-9

