

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE ECONOMIA Y PLANIFICACIÓN

Departamento de Estadística e Informática



Trabajo Monográfico

**ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADO AL
MÉTODO DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE ÁCIDO
CARMÍNICO EN COCHINILLA**

Presentado para optar el Título de Ingeniero Estadístico e Informático

Modalidad de Examen Profesional

VIOLETA MORÁN HUAMANI

LIMA - PERÚ

2014

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE ECONOMÍA Y PLANIFICACIÓN

Departamento Académico de Estadística e Informática

**“ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADO AL
MÉTODO DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE ÁCIDO
CARMINICO EN COCHINILLA”**

Trabajo Monográfico presentado para optar el título de:

INGENIERO ESTADÍSTICO E INFORMÁTICO

Modalidad: Examen Profesional

VIOLETA MORÁN HUAMANI

MS. Rino Nicanor Sotomayor Ruiz
PRESIDENTE

M.A: Fernando René Rosas Villena
MIEMBRO

Mg. Sc. Ivan Dennys Soto Rodríguez
MIEMBRO

Dr. Gorki Llerena Lazo de la Vega
MIEMBRO
Representante de la Facultad de
Economía y Planificación

Este trabajo va dedicado principalmente a mi madre que es ejemplo de lucha y amor, al recuerdo de mi padre, a mi ahijada Antonella, y a mi sobrino Christian, que Dios los bendiga.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	2
2.1 FUNDAMENTACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	2
2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	2
2.3 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN	3
2.3.1 OBJETIVO GENERAL	3
2.3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	3
2.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	3
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 COCHINILLA	5
3.1.1 NOMBRE Y CLASIFICACIÓN	5
3.1.2 DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS	5
3.1.3 USOS	5
3.1.4 INDUSTRIA FARMACEUTICA	5
3.1.5 INDUSTRIA COSMETICA	6
3.1.6 INDUSTRIA ALIMENTARIA	6
3.1.7 ZONAS DE PRODUCCIÓN MUNDIAL	6
3.1.8 ESTACIONALIDAD DE LA PRODUCCIÓN	6
3.1.9 PROPIEDADES	7
3.2 DEFINICIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	7
3.3 TRAZABILIDAD Y VARIABILIDAD	8
3.4 VARIACIÓN	9

3.5	ERROR	10
3.6	COMPONENTE SISTEMÁTICA O DESVIACIÓN (BIAS)	10
3.7	DESVIACIÓN (BIAS) EN LA PRÁCTICA	10
3.8	COMPONENTE ALEATORIA O VARIACIÓN ALEATORIA	10
3.9	VARIACIÓN ALEATORIA EN LA PRÁCTICA	11
3.10	LA CALIBRACIÓN	12
3.11	LA MEDICIÓN	13
3.12	PRINCIPIOS, MÉTODOS Y PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN	13
3.13	FUENTES DE ERROR	14
3.14	PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS PARA EXPRESAR LA INCERTIDUMBRE	14
3.15	INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN NORMA TÉCNICA PERUANA ISO/IEC 17025	15
4.	METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN	18
4.1	EL MENSURANDO	18
4.2	MODELO FÍSICO	19
4.3	MODELO MATEMÁTICO	19
4.4	IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE	20
4.5	CUANTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE	21
4.6	EVALUACIÓN (DE INCERTIDUMBRE) TIPO A	21
4.7	EVALUACIÓN (DE INCERTIDUMBRE) TIPO B	23
4.8	DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD	23
4.9	REDUCCIÓN	24

4.10	COMBINACIÓN	26
4.11	COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD	26
4.12	PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LAS MAGNITUDES DE ENTRADAS NO CORRELACIONADAS	27
4.13	MAGNITUDES DE ENTRADAS RELACIONADAS CON MÁS DE UNA FUENTE DE INCERTIDUMBRE	28
4.14	CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES RELATIVAS	29
4.15	CORRELACIÓN	30
4.16	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	30
4.17	FACTOR DE COBERTURA Y NIVEL DE CONFIANZA	31
4.18	DISTRIBUCIÓN T DE STUDENT	31
4.19	GRADOS DE LIBERTAD	33
5.	MATERIALES Y EQUIPO	34
6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	35
7.	RESULTADO	36
8.	CONCLUSIONES	43
9.	RECOMENDACIONES	44
10.	BIBLIOGRAFÍA	45
11.	ANEXOS	47

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ASOCIADO AL MÉTODO DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE ÁCIDO CARMÍNICO EN COCHINILLA

RESUMEN

De acuerdo a la Norma NTP /IEC/ISO /17025 de Requisitos Generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayos y calibración pone especial énfasis en la necesidad de estimar la incertidumbre asociada con calibraciones internas.

La presente monografía se describe un procedimiento para la estimación de la Incertidumbre en el método de ensayo en el análisis del Ácido Carmínico en Cochinilla.

El cálculo de la Incertidumbre está basado en el Método de Evaluación (de incertidumbre) Tipo A y Método de Evaluación (de incertidumbre) Tipo B.

Estos Métodos consisten en la identificación y cuantificación de las diferentes fuentes de incertidumbre tanto internas como externas.

Hallando la incertidumbre estándar de la calibración, incertidumbre estándar de la medida de la masa, incertidumbre estándar por deriva de la balanza.

Se ilustran los factores que más influyen en este tipo de análisis como son los equipos e instrumentos de medición utilizados; y la destreza de los ejecutores del ensayo, bajo los conceptos estadísticos como son la repetibilidad del método. De igual forma se presenta la descripción de la metodología utilizada donde se describe los parámetros metrológicos usados.

1. INTRODUCCIÓN

En las diferentes actividades diarias ya sean estas comerciales, de producción o de investigación, para poder tomar decisiones asociados a mediciones y calibraciones se requiere con mucha frecuencia el uso de métodos especializados de medición. En los laboratorios de Ensayo, la forma de hacerlo es desarrollando un proceso de medición cuyo objetivo es determinar el valor de una magnitud en particular, es decir que proporcione un resultado confiable de aquel atributo o sustancia medida.

El proceso de medir implica comparar, esto respecto a patrones o materiales de referencia adecuados debidamente certificados, que se definen como materiales con propiedades homogéneas estables generalmente por un período de validez establecido, en condiciones prescritas de almacenamiento y que cuentan con instrucciones para su uso y especificaciones para asegurar la validez de las propiedades certificadas, asimismo su certificación implica un procedimiento que establece que son comparados con patrones reconocidos internacionalmente, de manera que se asegure la calidad de los resultados .

La incertidumbre de una medición, es una estimación de la parte del resultado completo que caracteriza el intervalo de valores dentro del cual se encuentra el verdadero valor de las cantidades medidas o mesurando.

La incertidumbre siempre va a estar asociado a una desviación típica.

La estimación de la incertidumbre de un proceso de ensayo es necesaria:

- Para la acreditación, según la Norma NTP/IEC/ISO 17025.
- Para mejorar el conocimiento del procedimiento de medida.
- Demostrar la calidad de los resultados de las mediciones.

2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1 FUNDAMENTACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

El resultado de una medida no está expresado completamente si no se informa su incertidumbre, o el “parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando”, y esto es así pues los mismos procesos de materialización de las unidades de medida que utilizamos diariamente tienen limitaciones en su exactitud, al igual que los de calibración, aquellos a través de los cuales se establece la relación entre las indicaciones de los instrumentos de medida y los valores materializados por patrones. No existen medidas perfectas.

Tomar en cuenta la incertidumbre es indispensable para expresar apropiadamente los resultados de calibraciones, ensayos, mediciones en general, y así poder verificar el cumplimiento de requisitos o especificaciones, comparar resultados y establecer la mejor capacidad de medida de un laboratorio.

En metrología la expresión de la incertidumbre de medida, en particular de la incertidumbre expandida, se materializa a través de intervalos de confianza, la raíz de una varianza multiplicada por un factor de cobertura. Estos intervalos se interpretan de una manera estadísticamente y se dice que dentro de ellos se encuentra el valor verdadero de una medida con una cierta probabilidad.

En el país el concepto de la incertidumbre fue introducido en los laboratorios de ensayo de materiales a través de la implementación de Sistemas de Gestión de Calidad de acuerdo a la guía NORMA TECNICA PERUANA NTP- ISO/IEC 17025.

2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

¿Cuál es el valor de la Incertidumbre asociado al método de ensayo para determinación del porcentaje de Ácido Carmínico en Cochinilla?

2.3 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

2.3.1 OBJETIVO GENERAL:

- Determinar la Incertidumbre en las mediciones de Ácido Carmínico en Cochinilla.

2.3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO:

- Identificar los componentes de Incertidumbre de cada etapa de un proceso del método de ensayo de Ácido Carmínico en Cochinilla.
- Calcular los componentes de Incertidumbre del método de ensayo de Ácido Carmínico en Cochinilla.

2.4 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En el análisis químico cuantitativo, muchas decisiones importantes se basan en los resultados obtenidos por un laboratorio; es necesario por tanto, que se disponga de una indicación sobre la calidad de tales resultados. Hoy más que nunca se pretende que los químicos analíticos estén en condiciones de demostrar la calidad de sus resultados, indicando el grado de confianza en que cada uno de ellos demuestra su idoneidad para la finalidad prevista. Esto supone, en particular, que se indique en qué medida se prevé que tal resultado concordará con otros, independientemente del método aplicado. Para ello se toma como pauta mundialmente la determinación de la incertidumbre de la medición.

Según la NORMA ISO 17025 existen diferentes causas prácticas de la aparición de la incertidumbre de los resultados, las cuales se enumeran a continuación:

- Definición incompleta del mensurando.
- Realización imperfecta de la definición del mensurando.
- Muestreo no representativo del mensurando.
- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales en la medición o medición imperfecta de las condiciones ambientales.

- Sesgo individual en la lectura de los instrumentos con indicación analógica.
- Resolución finita o umbral de discriminación del instrumento de medición.
- Valores inexactos de los patrones o de las muestras de referencia certificadas.
- Valores inexactos de las constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usadas en el algoritmo del modelo matemático.
- Aproximaciones y suposiciones incorporadas al método y al procedimiento de medición.
- Variaciones en las observaciones repetidas del mensurando en condiciones aparentemente idénticas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 COCHINILLA

3.1.1 NOMBRE Y CLASIFICACIÓN

Clase	: Insectos
Orden	: Hemípteros
Sub-Orden	: Homópteros
Familia	: Dactylopiidae
Género	: Dactylopius
Especie	: Dactylopius coccus
Nombre vulgar	: Cochinilla

3.1.2 DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS

La cochinilla es un insecto (*Dactylopius coccus* costa) que se instala como parásito, en las hojas de la tuna (*Opuntia picus cactil*), de cuya savia se nutre a través de un estilete bucal. Su reproducción se realiza en la misma tuna, donde se aloja formando colonias. El colorante natural que se extrae de la cochinilla, contiene dos sustancias: el carmín y el ácido carmínico, que son inocuos al hombre, por lo que se recomienda como colorante natural.

3.1.3 USOS

La cochinilla es empleada tradicionalmente en el Perú desde las civilizaciones preincaicas en estado acuoso utilizando alumbre como mordiente, para teñir pelos de alpaca y algodón. Actualmente, el uso principal de la cochinilla es en la modalidad de carmín, el cual es un producto versátil de gran valor para muchas industrias.

3.1.4 INDUSTRIA FARMACÉUTICA

Carmín en polvo o solución empleada en preparación de grageas y tabletas. En solución alcalina se emplea en pastas dentífricas, enjuagues bucales, etc.

3.1.5 INDUSTRIA COSMÉTICA

Se emplea en lápices, polvos faciales, lápices para los ojos, etc. Desde el punto de vista de calidad, la industria cosmética es la más exigente, sólo acepta el carmín de alta pureza que coincida en tonalidad con sus patrones de calidad y color. Además, es el único colorante aprobado por la Food and Drug Administration (FDA) para su uso en la zona de los ojos.

3.1.6 INDUSTRIA ALIMENTARIA

El consumidor de embutidos está acostumbrado a utilizar productos de cierta tonalidad de rojo. El fabricante emplea carmín para colorear sus embutidos cuando utiliza carne de cerdo y así poder teñir las tripas. Cuando el embutido es hervido por el consumidor se utiliza carmín en polvo. En Francia se le agrega en forma de sal colorante.

Con Carmín se colorean las bebidas alcohólicas (tipo Campari), bebidas no alcohólicas, jaleas, mermeladas, helados, yogurt, cerezas, sopas en polvo, etc. En general, cualquier producto que deba tener una tonalidad rojo fresa.

3.1.7 ZONAS DE PRODUCCIÓN MUNDIAL

El Perú es el primer productor mundial de cochinilla, abastece aproximadamente el 84% de la demanda mundial, lo que corresponde a 1500 t/anales. Otras zonas productoras son: Las Islas Canarias con el 8%, Chile con el 6%, Bolivia con el 2%.

3.1.8 ESTACIONALIDAD DE LA PRODUCCIÓN

En el Perú se produce cochinilla durante todo el año, siendo el Distrito de La Joya en el Departamento de Arequipa la zona de mayor producción y área cultivada, donde el clima favorece el desarrollo adecuado de la planta lo que garantiza un producto de alta calidad, superior al que se produce en el resto del país.

3.1.9 PROPIEDADES

El carmín es insoluble en agua y en alcohol, y soluble en medios alcalinos. Es un polvo impalpable de color rojo o morado. Tiene mejor resistencia al calor y a la oxidación química, comparado con los colorantes sintéticos; buena estabilidad frente a la luz; es un producto muy estable. No se han detectado variaciones en su contenido de Ácido carmínico en productos almacenados durante 4 años.

Su principal propiedad radica en su enorme poder colorante, que supera indiscutiblemente al de cualquier otro. El carmín no es tóxico. Es completamente inofensivo. Puede ser ingerido por el organismo humano o estar en contacto prolongado con la piel, sin producir el menor efecto tóxico.

Por esta importantísima propiedad, este colorante natural está incluido en la mayoría de las farmacopeas oficiales para el teñido de los preparados galénicos como también admitido en las legislaciones de todos los países del mundo, para ser utilizado en los productos alimenticios y cosméticos que lo requieran.

En lo que respecta a su inocuidad, el carmín no ha podido aún ser desplazado por los colorantes sintéticos, a pesar de los gigantescos adelantos de la química moderna. El carmín es utilizado como pigmento o como colorante. Cuando se emplea como pigmento líquido, su método de coloración es directamente proporcional a su pureza. En cambio, cuando se le emplea como colorante sólido, su método de coloración es por dispersión (distribución del color a lo largo de todo el material a ser coloreado) y la fuerza de coloración no es proporcional a su pureza.

3.2 DEFINICIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

La incertidumbre de una medición, se define como el intervalo estadístico dentro del cual se tiene una probabilidad de que se encuentre el valor verdadero.

La incertidumbre es en cierta medida subjetiva, y se debe tomar como la duda que se tiene del resultado de la estimación de una medición, debido a los errores que se cometen y que no se corrigen.

La Norma NMX-CH-140-IMNC-2002 “Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones” define incertidumbre como: Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

- El parámetro puede ser, por ejemplo, la desviación estándar (o un múltiplo de esta) o la mitad de un intervalo de un nivel de confianza determinado.
- La incertidumbre de medida comprende, en general varias componentes. Algunas pueden ser evaluadas a partir de la distribución estadística de los resultados de series de mediciones y pueden caracterizarse por sus desviaciones típicas experimentales. Las otras componentes, que también pueden ser caracterizadas por desviaciones típicas, se evalúan asumiendo distribuciones de probabilidades basadas en la experiencia adquirida o en otras informaciones.
- Se entiende que el resultado de la medición es la mejor estimación del valor del mensurando, y que todas las componentes de la incertidumbre, comprendidas las que provienen de efectos sistemáticos, tales como las asociadas a correcciones y a patrones de referencias, contribuyen a la dispersión.

3.3 TRAZABILIDAD Y VARIABILIDAD

La trazabilidad

Es un principio metrológico que se establece como la propiedad de un resultado que permite relacionarlo mediante cadenas de comparación ininterrumpidas, claras e inequívocas con valores de referencia (estándares, patrones certificados internacionalmente) que aseguren su exactitud.

La variabilidad

Es fundamental precisar que cada medida es una comparación y es realizada con un nivel determinado de duda, esta acerca del resultado y que conocemos como variabilidad.

El nivel de dicha variabilidad es inherente a las mediciones como consecuencia de la variación en cada etapa del proceso de medida, por más que ésta se repita muchas veces y está presente aun cuando se realice sin desviaciones o errores.

Luego, al obtener el resultado de la medición de una magnitud se debe proporcionar información cuantitativa de dicha variabilidad o, en otras palabras, de la calidad del resultado, de manera tal que el usuario pueda apreciar su confiabilidad. En virtud de esta información los resultados de las mediciones pueden ser comparados entre ellos mismos y con respecto a valores de referencia.

Así, el cuantificar la variabilidad es una forma de expresar el hecho de que para una medida y su resultado de medición no existe un solo valor, sino un grupo de valores alrededor del resultado.

A esa variabilidad en metrología se le conoce como incertidumbre.

En un proceso de medición que implica el término “incertidumbre” y su estimación.

3.4 VARIACIÓN

Toda medición está sujeta a imperfecciones, por ello el resultado obtenido de dicha medición es una estimación del valor del parámetro o de la característica que se mide (Valor medido), y la discrepancia entre el valor verdadero y el valor medido involucra la variación (o error) constituida por dos componentes:

- Componente sistemática o desviación (bias)
- Componente aleatoria o variación aleatoria.

Valor Verdadero o Real

La “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición” – INDECOPI 1999, plantea la siguiente definición:

Valor verdadero, es el valor compatible con la definición de una magnitud dada.

Se define también como un valor que se obtendría a partir de un proceso de medición perfecto, es por ello un concepto idealizado pues no es posible conocerlo.

En la práctica como alternativa se trabaja con el concepto de valor convencionalmente verdadero, que es un valor atribuido a una magnitud particular y aceptada algunas veces por convención, y tiene un valor de variabilidad determinado en el proceso de medición empleado para su determinación.

Se le denomina también: valor asignado, mejor estimación del valor o valor de referencia, también hay alternativas, como el uso de valores de los materiales certificados.

3.5 ERROR

El error es también un concepto idealizado, no es posible conocerlo con exactitud puesto que está definido como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero, o como plantea la “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición”. INDECOPI, 1999.

El error es “el resultado de una medición menos un valor verdadero del mensurando”.

3.6 COMPONENTE SISTEMÁTICA O DESVIACIÓN (BIAS)

También conocida como “**error sistemático**” se define como es el promedio que resulta de medir de un número infinito de mediciones del mismo mensurando, efectuadas bajo condiciones de repetibilidad, menos un valor verdadero del mensurando.

- Donde tanto el valor verdadero como el error sistemático y sus causas, no pueden ser conocidos completamente.
- La parte conocida puede servir para la corrección de los resultados de la medición.

“Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición” INDECOPI 1999.

3.7 DESVIACIÓN (BIAS) EN LA PRÁCTICA

Es la variación que permanece constante en magnitud y sentido durante varias mediciones. Es producto de las imperfecciones de los equipos, métodos o del operador.

Si es causado por un efecto identificado y conocido puede cuantificarse y puede aplicarse una corrección o factor de corrección para compensarlo. Es posible minimizarla.

3.8 COMPONENTE ALEATORIA O VARIACIÓN ALEATORIA

Conocido como “**error aleatorio**” se define como resultado de una medición menos el promedio

que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando, bajo condiciones de repetibilidad. “Guía para la Expresión de la Incertidumbre de la Medición” INDECOPI, 1999.

3.9 VARIACIÓN ALEATORIA EN LA PRÁCTICA

Es la variación en forma no previsible, propia del observador y del sistema de medida.

Presenté aun cuando el procedimiento sea totalmente correcto.

Los efectos de estas variaciones causan la diferencia en las observaciones repetidas.

No es posible realizar una corrección para eliminar esta variación.

Esta variación se rige por la probabilidad, por lo que al repetir la medición se disminuye la influencia de la variación aleatoria y es posible determinar sus límites.

El resultado de una medición debe haber sido corregida por todos los efectos sistemáticos identificados como significativos, así se debe de asegurar que la desviación (bias) no existe, o esta minimizada hasta alcanzar un nivel no significativo de manera que no afecta la calidad del resultado.

En estas circunstancias se estima que toda la variabilidad será debida a variación aleatoria, bajo este contexto es decir asumiendo que toda desviación ha sido corregida, se afirma que:

- Todos los procesos de medida varían.
- Es posible minimizar la variabilidad pero no eliminarla totalmente.
- La variación aumenta mientras los procesos sean más largos y complejos, debido a que la variación en cada paso (medida) se transforma en una variación en el resultado final.
- La calidad de las herramientas Metrológicas, tienen influencia en la variabilidad del resultado. Por eso es que se añade un valor de duda a cualquier resultado de medición.

Así, el resultado de una medición consta de dos valores:

La mejor estimación de lo que se mide (M)

El nivel de variabilidad (U)

Se puede expresar:

$$M \pm U$$

3.10 LA CALIBRACIÓN

Los instrumentos de calibración pierden exactitud y precisión con el uso, manipuleo y en menor grado también durante el almacenamiento. El mantenimiento de la exactitud requiere un sistema permanente de control a fin de verificar que los errores del instrumento no sean mayores a los especificados.

La norma ISO 10012 define la calibración como: “el conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medición, o valores representados por una medida material o material de referencia, y los correspondientes valores de una magnitud obtenidos a través de un patrón de referencia”.

- Los resultados de una calibración permiten estimar errores de indicación de un instrumento de medición, sistema de medición o patrones, y la asignación de valores a marcas en escala arbitrarias.
- A través de la calibración se pueden determinar también otras propiedades metrológicas.
- El resultado de una calibración puede ser registrado en un documento denominado “certificado o informe de calibración”.
- El resultado de la calibración es a veces expresado como una “curva de calibración o factor de corrección”.

En muchos casos la calibración incluye acciones combinadas de comprobar su exactitud y realizar las correcciones como ajustes, regulaciones, graduación de escala, etc., que dependerá si el equipo tiene o no mecanismos de ajuste.

Se considera que un equipo está bien calibrado, cuando en todos los puntos de su campo de medida, la diferencia entre el valor indicado o registrado del equipo y el valor indicado del patrón, está comprendido entre los límites permitidos para dicho equipo.

Los criterios de aceptación para considerar que un equipo está calibrado, pueden estar fijados en las normas metrológicas, las especificaciones del fabricante y/o deducidos a partir de la tolerancia de la medición para el cual se usa el equipo.

3.11 LA MEDICIÓN

El objetivo de una medición es determinar el valor del mensurando, esto es, el valor de la magnitud particular a medirse. Por tanto una medición comienza con una especificación apropiada del mensurando, el método de medición y el procedimiento de medición.

3.12 PRINCIPIOS, MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS DE LA MEDICIÓN

➤ **Principios de la Medición**

Base o fundamento científico de la medición.

Su conocimiento permite dominarla, modificarla, diseñar otra y evaluar su conveniencia.

Es indispensable para estimar la incertidumbre de la medición.

➤ **Método de la Medición**

Secuencia lógica de operaciones: es la descripción genérica de cómo llevar a cabo la medición.

➤ **Procedimiento de la Medición**

Conjunto de operaciones que describe cómo se realiza la medición, siguiendo un método determinado.

Para asociar una incertidumbre estimada con un procedimiento es esencial que éste sea definido adecuadamente y que se encuentre bajo control estadístico. Para un procedimiento analítico dado, el método debe estar totalmente documentado y operando dentro de los límites de control de calidad preestablecidos. “Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas”, Eurachem 1995.

El principio, el método y el procedimiento de medición son determinantes en el valor de la incertidumbre de la medición. Un conocimiento insuficiente de ellos conducirá a estimación equivocada o incompleta de la incertidumbre de la medición.

3.13 FUENTES DE ERROR

El error y la dispersión sistemáticos de las medidas los originan varios componentes conocidos del error de medición.

➤ **Variación por el operador:**

Un mismo operario o inspector, incluso utilizando idéntico sistema de medida en la misma unidad de producto, genera siempre una dispersión de lecturas.

➤ **Variación del objeto de medición:**

Muchas veces no es factible llevar a cabo pruebas repetidas en la misma unidad de producto, debido a que el producto se altera o se destruye con la prueba. En otros casos se consume la propia probeta (por ejemplo, las probetas de ensayo de dureza), de modo que la variación del material afecta también a la probeta. En estos casos, cuando no es factible realizar pruebas repetidas, a la variación de los materiales se une la variación del operador, el equipo y el método de ensayo.

➤ **Variación del equipo de medición:**

Los instrumentos están sujetos a numerosos tipos de error, tanto los internos de cada uno de ellos como los que se producen entre distintos instrumentos, o variaciones por efecto de las magnitudes de influencia como: aumento de temperatura, ruidos, campos magnéticos, electrónicos.

➤ **Variación del método de medición:**

En los casos en que se dispone de más de un método de medición, es indispensable determinar las variaciones relativas, ya que estas constituyen uno de los criterios utilizados para evaluar la idoneidad del procedimiento

3.14 PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS PARA EXPRESAR LA INCERTIDUMBRE:

Incertidumbre Estándar $\mu(x_i)$:

La Incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.

Incertidumbre Estándar Combinada $\mu_c(y)$:

La Incertidumbre estándar de los resultados de una medición, cuando el resultado es obtenido a partir de los valores de un número de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de términos siendo estos las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a como varían los resultados de la medición con estas cantidades.

Incertidumbre Expandida U :

Magnitud que define un intervalo alrededor del resultado de una medición que puede esperarse para abarcar una fracción grande de la distribución de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

3.15 INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN**REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS
DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN NORMA TÉCNICA PERUANA ISO/IEC 17025**

Se presentan a continuación secciones extraídas textualmente de la Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025.

Estimación de la incertidumbre de la medición

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

- Los laboratorios de ensayo también deben tener y deben aplicar procedimientos para estimar incertidumbres de la medición. En ciertos casos, la naturaleza del método de ensayo puede evitar cálculos de la incertidumbre de mediciones rigurosas, metrológicamente y estadísticamente válidos. En estos casos el laboratorio debe por lo menos intentar identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, así como debe asegurar que la forma de reportar el resultado no de una impresión equivocada de la incertidumbre. Una estimación razonable debe

basarse en el conocimiento del desempeño del método y en el alcance de la medición y debe hacer uso de, por ejemplo, la experiencia y los datos de validación.

Notas:

1. El grado de rigor necesario en la estimación de la incertidumbre de la medición depende de factores tales como:
 - Los requerimientos del método de ensayo.
 - Los requerimientos del cliente.
 - La existencia de límites estrechos sobre los cuales se basan las decisiones acerca de la conformidad de una especificación.
 2. En aquellos casos en los que un método de ensayo reconocido especifica límites para los valores de las principales fuentes de incertidumbre de la medición y especifique la forma de presentación de resultados calculados, se considera que el laboratorio ha satisfecho esta cláusula, al seguir el método de ensayo y las instrucciones para el reporte.
- Cuando se estime la incertidumbre de las mediciones, todos los componentes de la incertidumbre que son importantes en la situación dada, deben ser tomados en cuenta usando métodos de análisis apropiados.

Notas:

1. Los puntos que contribuyen a la incertidumbre incluyen, pero no están necesariamente limitados por, los estándares de referencia y los materiales de referencia usados, los métodos y equipos usados, las condiciones ambientales, las propiedades y condiciones del objeto que está siendo ensayado o calibrado y el operador.
2. El comportamiento preestablecido a largo plazo del objeto ensayado y/o calibrado, no es tomado en cuenta normalmente cuando se estima la incertidumbre de las medidas.

Informe de ensayo

En particular el punto que se relaciona a la incertidumbre de la medición.

- Los informes de ensayo deben, cuando sea necesario para la interpretación de los resultados de ensayo, incluir lo siguiente:
 - Cuando sea aplicable una declaración sobre la incertidumbre estimada de medición. La información sobre incertidumbre en los informes de ensayo es necesaria cuando esta es pertinente para la validez o aplicación de los resultados de los ensayos, también cuando las instrucciones del cliente así lo requieran, y cuando la incertidumbre afecte el cumplimiento con un límite de especificación.

4. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION

Proceso de Estimación de la Incertidumbre

4.1 EL MENSURANDO

El propósito de una medición es determinar el valor de una magnitud, llamada el Mensurando, que de acuerdo al Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente. La definición del mensurando es vital para obtener buenos resultados de la medición. En no pocas ocasiones se mide algo distinto al propósito original.

La imperfección natural de la realización de las mediciones, hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud.

En principio, un mensurando no podría describirse completamente más que poseyendo una cantidad infinita de información. Por ello, al haber siempre interpretaciones varias en toda medición, la definición incompleta del mensurando introduce en la incertidumbre del resultado de una medición una componente de incertidumbre que puede ser o no significativa, dependiendo de la exactitud requerida de la medición. Es notable el alto riesgo que se corre cuando la definición del mensurando no es de acorde con la estimación de la incertidumbre requerida.

Toda medición lleva implícita una Incertidumbre. El resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor. Así, el resultado de la medición tiene asociado un intervalo de valores en el cual, de acuerdo con la información disponible, se podría suponer que se encuentra el valor verdadero. Sin esta estimación, la verificación del cumplimiento con estándares podría arrojar resultados incorrectos

También pueden influir en el resultado de la medición, y por lo tanto en la incertidumbre, algunos atributos no cuantificables en cuyo caso es siempre recomendable reducir en lo posible sus efectos, preferentemente haciendo uso de criterios de aceptación en las actividades tendientes a reducir tales efectos.

4.2 MODELO FÍSICO

Un modelo físico de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- Relaciones fenomenológicas entre variables.
- Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías.
- Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

Una medición física, por simple que sea, tiene asociado un modelo que sólo aproxima el proceso real.

4.3 MODELO MATEMÁTICO

El modelo físico se representa por un modelo descrito con lenguaje matemático. El modelo matemático supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Considerando a la medición como un proceso, se identifican magnitudes de entrada denotadas por el conjunto:

$$\{X_i\}$$

expresión en la cual el índice i toma valores entre 1 y el número de magnitudes de entrada N .

La relación entre las magnitudes de entrada y el mensurando Y como la magnitud de salida se representa como una función:

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

representada por una tabla de valores correspondientes, una gráfica o una ecuación, en cuyo caso se hará referencia a una relación funcional.

Se puede considerar a Y como un escalar, puede aplicarse el mismo formalismo para elementos matemáticos más complejos como vectores o matrices.

Se denota con x_i al mejor estimado de las magnitudes de entrada X_i .

Los valores de las magnitudes de entrada pueden ser resultados de mediciones recientes realizadas por el usuario o tomados de fuentes como certificados, literatura, manuales, etc.

El mejor estimado del valor del mensurando es el resultado de calcular el valor de la función f evaluada en el mejor estimado de cada magnitud de entrada.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

4.4 IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Una vez determinados el mensurando, el principio, el método y el procedimiento de medición, se identifican las posibles fuentes de incertidumbre.

Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- Los resultados de la calibración del instrumento.
- La incertidumbre del patrón o del material de referencia.
- La repetibilidad de las lecturas.
- La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos.
- Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.
- Variaciones de las condiciones ambientales.
- La definición del propio mensurando.
- El modelo particular de la medición.
- Variaciones en las magnitudes de influencia.

4.5 CUANTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre:

El Método de Evaluación (de incertidumbre) Tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones.

Mientras que **El Método de Evaluación (de incertidumbre) Tipo B** comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre.

Cabe mencionar que esta clasificación no significa que exista alguna diferencia en la naturaleza de los componentes que resultan de cada uno de los dos tipos de evaluación, puesto que ambos tipos están basados en distribuciones de probabilidad.

La única diferencia es que en las evaluaciones tipo A se estima esta distribución basándose en mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición, mientras en el caso de tipo B se supone una distribución con base en experiencia o información externa al metrologo.

En la práctica esta clasificación no tiene consecuencia alguna en las etapas para obtener una estimación de la incertidumbre combinada.

4.6 EVALUACIÓN (DE INCERTIDUMBRE) TIPO A

La incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Si X_i se determina por n mediciones independientes, resultando en valores $q_1, \dots, q_2, \dots, q_n$, el mejor estimado x_i para el valor de X_i es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j$$

La dispersión de los resultados de la medición $q_1 \dots q_2, \dots, q_n$ para la magnitud de entrada X_i se expresa por su desviación estándar experimental:

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2}$$

La incertidumbre estándar $\mu(x_i)$ de X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la Desviación estándar experimental de la media:

$$\mu(x_i) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}}$$

Así que resulta para la incertidumbre estándar de X_i :

$$\mu(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}$$

No se puede dar una recomendación general para el número ideal de las repeticiones n , ya que éste depende de las condiciones y exigencias (meta para la incertidumbre) de cada medición específica. Hay que considerar que:

- Aumentar el número de repeticiones resulta en una reducción de la incertidumbre tipo A, la cual es proporcional a:

$$\frac{1}{\sqrt{n}}$$

- Un número grande de repeticiones aumenta el tiempo de medición, que puede ser contraproducente, si las condiciones ambientales u otras magnitudes de entrada no se mantienen constantes en este tiempo.
- En pocos casos se recomienda o se requiere n mayor de 10
- Para determinar el impacto que tiene n en la incertidumbre expandida hay que estimar su influencia en el número de grados efectivos de libertad.

4.7 EVALUACIÓN (DE INCERTIDUMBRE) TIPO B

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser:

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

4.8 DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD

La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones que aparecen más frecuentemente son:

a) Distribución normal

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

b) Distribución rectangular:

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

c) Distribución triangular:

Si además del conocimiento del límite superior e inferior hay evidencia de que la probabilidad es más alta para valores en el centro del intervalo y se reduce hacia los límites, puede ser más adecuado basar la estimación de la incertidumbre en una distribución triangular.

d) Otras distribuciones

Pueden encontrarse también distribuciones como la U, en la cual los extremos del intervalo presentan los valores con probabilidad máxima, típicamente cuando hay comportamientos oscilatorios subyacentes. También se encuentran distribuciones triangulares con el valor máximo en un extremo como en las asociadas a “errores de coseno”.

4.9 REDUCCIÓN

Antes de comparar y combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen distribuciones diferentes, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar. Para ello se determina la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente.

a) Distribución normal:

Cuando se dispone de valores de una incertidumbre expandida U , como los presentados por ejemplo en certificados de calibración, se divide U entre el factor de cobertura k , obtenido ya sea directamente o a partir de un nivel de confianza dado:

$$\mu(x_i) = \frac{U}{K}$$

b) Distribución rectangular:

Si la magnitud de entrada X_i tiene una distribución rectangular con el límite superior a_+ y el límite inferior a_- , el mejor estimado para el valor de x_i está dado por:

$$x_i = \frac{a_+ + a_-}{2}$$

Y, la incertidumbre estándar se calcula por:

$$\mu(x_i) = \frac{a_+ + a_-}{\sqrt{12}}$$

O por:

$$\mu(x_i) = \frac{a/2}{\sqrt{3}}$$

Donde $a/2$ es el semiancho del intervalo a con:

$$a = a_+ + a_-$$

c) Distribución triangular:

Como en una distribución rectangular, para una magnitud de entrada X_i que tiene una distribución triangular con los límites a_+ y a_- , el mejor estimado para el valor de X_i está dado por:

$$x_i = \frac{a_+ + a_-}{2}$$

La incertidumbre estándar se calcula en este caso por:

$$\mu(x_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{24}} = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

4.10 COMBINACIÓN

Es el resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes es la incertidumbre estándar combinada $\mu_c(y)$, la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurando Y .

La contribución $\mu_i(y)$ de cada fuente a la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar $\mu(x_i)$ de la propia fuente, y del impacto de la fuente sobre el mensurando. Es posible encontrar que una pequeña variación de alguna de las magnitudes de influencia tenga un impacto importante en el mensurando, y viceversa.

Se determina $\mu_i(y)$, por el producto de $\mu(x_i)$ y su coeficiente de sensibilidad c_i (o factor de sensibilidad):

$$\mu_i(y) = c_i \cdot \mu(x_i)$$

4.11 COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD

Describe, que tan sensible es el mensurando con respecto a las variaciones de la magnitud de entrada correspondiente. Para su determinación existen dos métodos:

a) Determinación a partir de una relación funcional:

Si el modelo matemático para el mensurando $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ describe la influencia de la magnitud de entrada x_i suficientemente bien mediante una relación funcional, el coeficiente de sensibilidad c_i se calcula por la derivada parcial de f con respecto a x_i :

$$c_i = \frac{\partial f(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i}$$

Para:

$$X_1 = x_1, \dots, X_N = x_N$$

b) Otros métodos de determinación:

Si la influencia de la magnitud de entrada X_i en el mensurando Y no está representada por una relación funcional, se determina el coeficiente de sensibilidad c_i por una estimación del impacto de una variación de X_i en Y según:

$$c_i = \frac{\Delta Y}{\Delta X_i}$$

Esto es, manteniendo constantes las demás magnitudes de entrada, se determina el cambio de Y producido por un cambio en X_i por una medición o a partir de la información disponible.

4.12 PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE PARA LAS MAGNITUDES DE ENTRADAS NO CORRELACIONADAS

En el caso de magnitudes de entrada no correlacionadas, la incertidumbre combinada $\mu_c(\mathbf{y})$ se calcula por la suma geométrica de las contribuciones particulares:

$$\mu_c^2(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^N \mu_i^2(\mathbf{y})$$

Resulta finalmente:

$$\mu_c(\mathbf{y}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c_i \cdot \mu(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \mu(x_i) \right]^2}$$

Es llamada ley de propagación de incertidumbre.

4.13 MAGNITUDES DE ENTRADAS RELACIONADAS CON MÁS DE UNA FUENTE DE INCERTIDUMBRE

En la mayoría de los casos una magnitud de entrada x_i es afectada por varias fuentes de incertidumbre, que pueden ser por ejemplo la resolución del instrumento, la dispersión de datos obtenidas por mediciones repetidas y la incertidumbre de la calibración del instrumento. En este caso hay dos maneras (equivalentes) de calcular la incertidumbre combinada.

a) Como primera alternativa, se calcula la incertidumbre total (combinada) relacionada con cada magnitud de entrada x_i por la suma geométrica de las incertidumbres individuales:

$$\mu(x_i) = \sqrt{\sum_{j=1}^{M_i} [\mu_j(x_i)]^2}$$

Donde $\mu_j(x_i)$ es la incertidumbre estándar de la fuente de incertidumbre número j de las M_i fuentes relacionadas con la magnitud de entrada x_i . Después se introducen los valores de $\mu(x_i)$.

b) Si se está interesado en ver el efecto particular que tiene cada una de las fuentes en la incertidumbre combinada $\mu_c(y)$, cada fuente puede entrar individualmente sustituyendo el número de magnitudes de entrada N en la suma por el número total de fuentes de incertidumbre. Cabe mencionar que el coeficiente de sensibilidad c_i es igual para todas las fuentes de incertidumbre relacionadas con la misma magnitud de entrada x_i .

$$\mu_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 \sum_{j=1}^{M_i} [\mu_j(x_i)]^2}$$

Cuando el coeficiente de sensibilidad c_i es cero, o cuando la función no admite una representación lineal adecuada (únicamente con la primera derivada) en el intervalo $\pm \mu(x_i)$ es conveniente y aun indispensable considerar términos de segundo orden (que dependen de las segundas derivadas).

4.14 CÁLCULO CON INCERTIDUMBRES RELATIVAS

Si el modelo matemático se compone de productos de las magnitudes de entrada X_i :

$$f(X_1, \dots, X_N) = \text{const.} \prod_{i=1}^N (X_i)^{p_i}$$

Donde *const* es una constante y los exponentes p_i son constantes reales (positivas o negativas), el cálculo numérico de la incertidumbre combinada se facilita utilizando incertidumbres relativas. Los coeficientes de sensibilidad en este caso son p_i , y la ley de propagación de incertidumbre para calcular la incertidumbre combinada relativa $\mu_{c,rel}(y)$ se simplifica:

$$\mu_{c,rel}(y) = \frac{\mu_c(y)}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^N [P_i \cdot \mu_{rel}(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[P_i \cdot \frac{\mu(x_i)}{x_i} \right]^2}$$

Un caso particular muy común es que todos los exponentes p_i son +1 ó -1, o sea Y es un producto o cociente de las magnitudes de entrada, puesto que en este caso los coeficientes de sensibilidad son 1 y la incertidumbre combinada relativa $\mu_{c,rel}(y)$ es la suma geométrica de las incertidumbres relativas de las magnitudes de entrada:

$$\mu_{c,rel}(\mathbf{y}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [\mu_{rel}(x_i)]^2}$$

4.15 CORRELACIÓN

A menudo los resultados de mediciones de dos magnitudes de entrada están ligados, ya sea porque existe una tercera magnitud que influye sobre ambas, porque se usa el mismo instrumento para medir o el mismo patrón para calibrar, o por alguna otra razón.

Desde el punto de vista estadístico, dos variables son independientes cuando la probabilidad asociada a una de ellas no depende de la otra, esto es, si q y w son dos variables aleatorias independientes, la probabilidad conjunta se expresa como el producto de las probabilidades de las variables respectivas:

$$p(\mathbf{q}, \mathbf{w}) = p(\mathbf{q}) \cdot p(\mathbf{w})$$

Frecuentemente, se encuentran magnitudes de entrada que no son independientes. La independencia lineal de dos variables puede estimarse estadísticamente con el coeficiente de correlación.

$$r(\mathbf{q}, \mathbf{w}) = \frac{\mu(\mathbf{q}, \mathbf{w})}{\mu(\mathbf{q}) \cdot \mu(\mathbf{w})}$$

4.16 DETERMINACION DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

Proporciona un intervalo dentro del cual se cree que está el valor del parámetro medido para un cierto nivel de confianza, y se representa por U . La incertidumbre expandida U se obtiene multiplicando la incertidumbre típica combinada $\mu_c(\mathbf{y})$ por un factor de cobertura K .

$$U = K \mu_c(\mathbf{y})$$

Resulta conveniente expresar el resultado de una medición en la forma $Y = \mathbf{y} \pm U$, lo que se interpreta como que la mejor estimación del valor atribuible al mensurando Y es \mathbf{y} , que puede

esperarse que en el intervalo que va de: $y - U$, a $y + U$ este comprendida una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser razonablemente atribuidos a Y .

Tal intervalo puede expresarse por: $y - U \leq Y \leq y + U$

4.17 FACTOR DE COBERTURA Y NIVEL DE CONFIANZA

El valor del factor de cobertura K se elige en función del nivel de confianza requerido para el intervalo: $y - U$, a $y + U$. En general, K toma un valor entre 2 y 3. No obstante, en aplicaciones especiales, K puede tomarse fuera de dicho margen de valores. La experiencia y el conocimiento amplio sobre la utilización de los resultados de medida pueden facilitar la elección de un valor conveniente para K .

Idealmente debería poder escoger un valor específico del factor de cobertura K que proporcionase un intervalo: $Y = y \pm U = y \pm K\mu_c(y)$ correspondiente a un nivel de confianza particular p . Así, a un 95 % y, de forma equivalente, para un valor dado de K , debería ser posible enunciar de forma inequívoca el nivel de confianza asociado a dicho intervalo. Se requiere de un conocimiento de la distribución de probabilidad caracterizado por el resultado de medida y , y su incertidumbre típica combinada $\mu_c(y)$.

Un análisis sencillo, es a menudo adecuado para una serie de mediciones, donde la distribución de la probabilidad representada por y , y $\mu_c(y)$ es aproximadamente normal, y el número de grados de libertad es significativo.

Cuando este es el caso, frecuentemente en la práctica, se puede suponer que $K=2$ representa un intervalo con un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %. Y que $K=3$ representa un intervalo con un nivel de confianza de aproximadamente el 99 %.

4.18 DISTRIBUCIÓN T DE STUDENT

Frecuentemente, los valores del mensurando siguen una distribución normal. Sin embargo, el mejor estimado del mensurando, la media (obtenida por muestreos de n mediciones repetidas)

dividida entre su desviación estándar, sigue una distribución llamada T de Student, la cual refleja las limitaciones de la información disponible debidas al número finito de mediciones. Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando n tiende a infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando n es pequeño.

La distribución T de Student es caracterizada por un parámetro ν llamado número de grados de libertad.

Considerando lo mencionado, es necesario ampliar el intervalo correspondiente al nivel de confianza p de la distribución por lo que la ecuación sobre la incertidumbre expandida U se transforma a:

$$U = t_p(\nu) \cdot \mu_c$$

El factor $t_p(\nu)$ indica los límites del intervalo correspondientes al intervalo de confianza de la distribución y su valor siempre es mayor o igual que el factor K (tomando de la distribución normal).

Cuando se combinan varias fuentes de incertidumbre con sus respectivas distribuciones para obtener la incertidumbre combinada μ_c del mesurando, el Teorema del Limite Central permite aproximar la distribución resultante por una distribución Normal. La aproximación será mejor mientras más grande sea el número de fuentes y sus contribuciones sean similares, independientes de la forma particular de sus distribuciones.

Cuando solo es relevante la contribución de una fuente cuya distribución no sea normal, lo más conveniente es estimar la incertidumbre expandida directamente de los parámetros de la distribución.

Así cuando las lecturas obtenidas con un instrumento de baja exactitud son idénticas debido a la resolución del instrumento y las otras fuentes de incertidumbre son insignificantes, es plausible suponer que los valores razonables del mesurando siguen una distribución regular cuyos límites están determinados por el valor de la escala del instrumento, al que se le ha asignado una cierta incertidumbre, entonces puede estimarse directamente el ancho del intervalo que contiene la fracción p de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando.

4.19 GRADOS DE LIBERTAD

El número de grados de libertad asociado a una distribución de una magnitud (X_i ó Y) puede considerarse una medida de incertidumbre, de esa magnitud. Entre mayor sea ν la estimación de la incertidumbre será más confiable.

El número efectivo de grados de libertad ν_{ef} del mensurando considera el número de grados de libertad ν_i de cada fuente de incertidumbre.

En las incertidumbres tipo A, ν_i depende directamente del número de datos considerados y disminuye conforme el número de parámetros estimados a partir de los mismos datos. La repetibilidad de una medición, estimada por la desviación estándar experimental de n lecturas tiene $n-1$ grados de libertad.

Una regresión lineal de M puntos mediante una ecuación de m parámetros tiene $M-m$ grados de libertad.

5. MATERIALES Y EQUIPOS

MATERIALES

- Vaso de precipitado de 150 ml
- Luna de reloj de 90 mm de diámetro
- Matraz kitasato de 1000 ml
- Embudo con vástago largo de 70 mm de diámetro
- Papel de filtro Whatman
- Fiola de 1000 ml
- Probeta de 50 ml

EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV Visible Marca Perkin Elmer Lambda 12
- Balanza analítica
- Licuadora
- Bomba de vacío
- Cocinilla eléctrica

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la determinación de la incertidumbre en el porcentaje de Ácido Carnínico en cochinilla se ha realizado el siguiente análisis Estadístico para las diferentes fuentes de incertidumbre:

EVALUACIÓN TIPO A

Ya que el valor medido es obtenido por una serie de repeticiones realizadas en el laboratorio, entonces el valor promedio y la dispersión es evaluada mediante un parámetro que la caracteriza, y es la desviación estándar, y la incertidumbre estándar asociada a la medida.

De la magnitud se obtiene como se indica: dividiendo la incertidumbre expandida entre el factor de cobertura K

EVALUACIÓN TIPO B

Como los valores corresponden a magnitudes obtenidas por fuentes externas: calibración de equipos, solución estándar de referencia, o material de vidrio, entonces se desarrolla un proceso analítico.

7. RESULTADO

A: Identificar los Componentes de Incertidumbre de cada etapa de un Proceso del Método de Ensayo de Ácido Carmínico en Cochinilla.

Mesurando:

Concentración de Ácido Carmínico en muestras de cochinilla de primera molida empleando el Método de la Food Chemicals Codex.

PRINCIPIO:

La concentración del Ácido Carmínico, se determina teniendo la medida de la masa de la muestra sólida. (M), es digerada con ácido, filtrada y disuelta, alcanzando un volumen total (V), y leídas sus absorbancia en el Espectrofotómetro.

ESPECIFICACIONES:

1. Equipo:

- 1.1. Balanza Analítica Ohaus: capacidad mínima de pesada 0.01mg
- 1.2. Espectrofotómetro UV Visible Marca Perkin Elmer Lambda 12.

2. Materiales:

- 2.1. Fiola: material de vidrio boro silicato de clase A pírex de 1000 ml (+/-) 0.4.

3. Reactivos:

- 3.1. Ácido clorhídrico de 37.5 (+/-) 0.5 %.

4. Muestra:

Cochinilla de primera molida, pasado por tamiz malla N° 80.

Modelo Físico

- En el proceso de pesada: Se emplea una sustancia llamada tarado y una balanza analítica calibrada a condiciones de laboratorio. La muestra sólida es pesada, esta se realiza a peso constante.
- En proceso de digestión: La muestra es digerida con ácido y llevada a ebullición.
- En el proceso de filtración: La muestra digerida es filtrada con papel Whatman, lavada con agua desionizada y enfriada a temperatura ambiente.
- En el proceso de disolución: Se emplea agua desionizada y el material de vidrio verificado (matraz aforado) con el cual se mide un volumen fijo.
- Absorbancia: La disolución son leídas a una longitud de onda de 494 nm, entre un rango de absorbancia de 0.65 - 0.75.

Modelo Matemático

$$C = \% \text{Ácido Carmínico} = A * 100 / (\epsilon * b * w)$$

C= Concentración en % de Ácido Carmínico

A= Absorbancia

w= Masa

ϵ = Coeficiente de extinción

b = Ancho de Celda

DIAGRAMA DE FLUJO

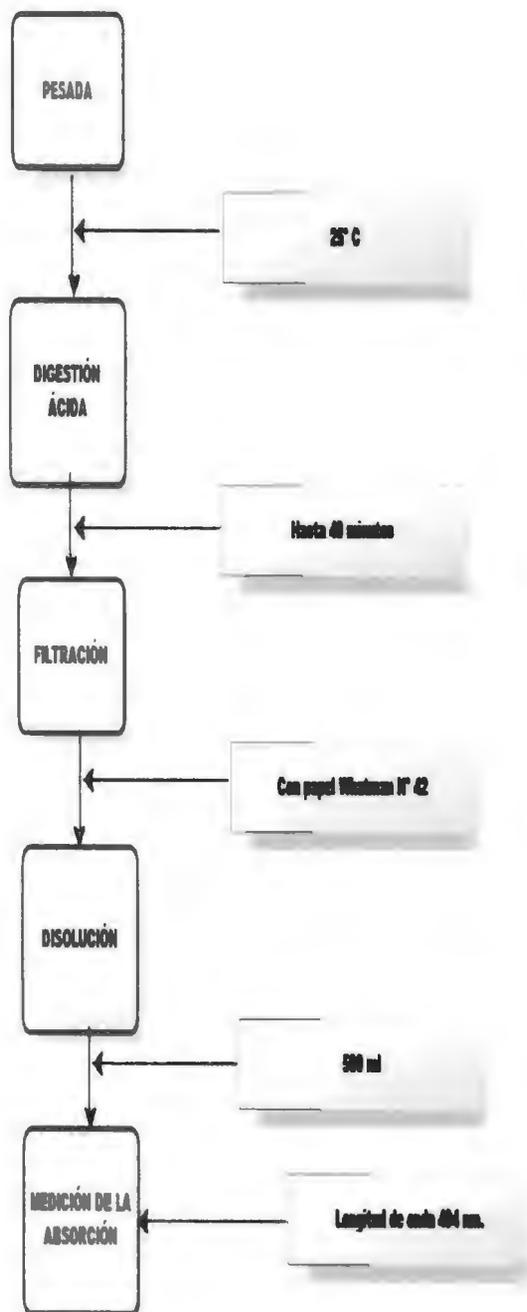
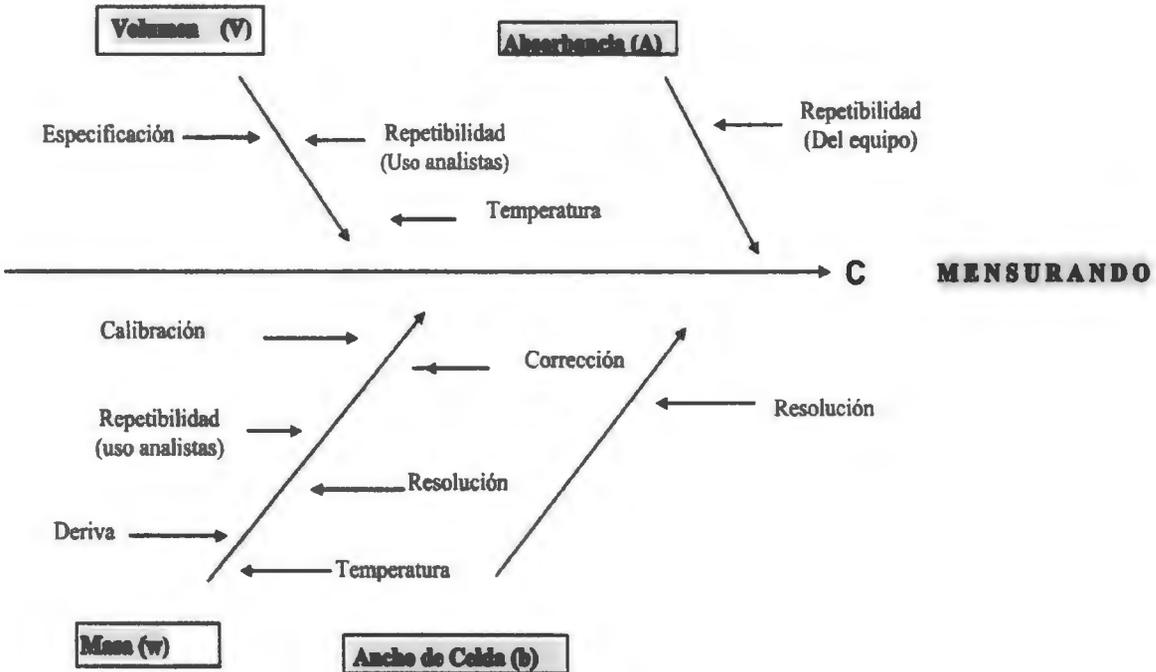


DIAGRAMA DE OPERACIONES UNITARIAS



B: Cálculo de la Incertidumbre en el Análisis de Porcentaje de Ácido Carmínico en Cochinilla

MODELO MATEMÁTICO:

$$C = \% \text{ Ácido Carmínico} = A * 100 / (\epsilon * b * w)$$

C= Concentración en % de Ácido Carmínico

A= Absorbancia

w= Masa

ϵ = Coeficiente de extinción

b = Ancho de Celda

Entonces:

a) CONCENTRACIÓN :	20.14%
b) MASA :	0.25 g
c) ABSORBANCIA:	0.70 g
d) ANCHO DE LA CELDA :	1.00 cm
e) Coeficiente de extinción	13.9

Procedimiento

Peso de la cochinilla de primera molida (g):	0.250 g
	250 mg

1. MASA

Características de la balanza analítica

CALIBRACIÓN: Certificado de calibración

U : Incertidumbre expandida (mg) +/- :	0.09 mg
k : Factor de cobertura:	2
u : Incertidumbre de la calibración :	0.045 mg

Corrección: Errores corregidos 2008 (mg) :	0.09
Corrección: Errores corregidos 2007 (mg) :	0.029

REPETIBILIDAD : Control de Calidad interno

u: Desviación estándar media (mg) :	0.12
Resolución (mg) :	0.0001
Incertidumbre estándar de la calibración :	0.101 mg
Incertidumbre estándar de la medida de la masa :	0.120 mg
Incertidumbre estándar por deriva de la balanza :	0.035 mg
Incertidumbre estándar COMBINADA de la Masa :	0.160 mg
Incertidumbre estándar RELATIVA de la Masa :	0.00064194

Observación :

No se considera la incertidumbre de la Temperatura,
 porque están en las mismas condiciones de trabajo y calibración.
 La calibración del metrologo fue en el laboratorio.

u : incertidumbre estándar

2. VOLUMEN

Características del material volumétrico:

Volumen (ml) :	1000 ml
En Litros:	1L

Especificación:

a: variación máxima (ml) +/- :	0.4
u : Especificación :	0.1633 ml

Repetibilidad: Control interno, uso de los analistas:

u: Repetibilidad (ml) :	0.005 ml
Variación de Temperatura del LAB. (°C) +/- :	3

Coefficiente de dilatación de agua 1/°C : 0.00021

Observación :

Son dos Temperaturas que varían, la del vidrio y la variación del volumen del agua, pero el primero es despreciable, por lo que no se usa.

u: Volumen cuando ΔT : 0.315 ml

Incertidumbre estándar COMBINADA del volumen :	0.3549
Incertidumbre estándar RELATIVA del volumen :	0.0003549

3. ABSORBANCIA

REPETIBILIDAD: Control de calidad interno

u: Incertidumbre Estándar :	0.000491
-----------------------------	----------

4. LONGITUD DE LA CELDA

Resolución :	0.01443376 μm
--------------	--------------------------

u = Incertidumbre estándar de la concentración	0.0144
--	--------

RESULTADO FINAL:

ÁCIDO CARMÍNICO EN COCHINILLA

20.14 \pm 0.0144 %

8. CONCLUSIONES

- Al determinar la incertidumbre de la medición del Ácido Carmínico en Cochinilla se halló que el incremento de la incertidumbre es directamente proporcional al aumento de la medida que se está realizando.
- Al identificar los componentes de incertidumbre del método de ensayo del Ácido Carmínico en Cochinilla en cada etapa del proceso esta se realiza así:
La muestra es pesada, luego es digerida con ácido, filtrada y disuelta alcanzando un volumen total (V), y leídas sus absorbancia en el Espectrofotómetro.
- Al calcular los componentes de incertidumbre del método de ensayo de Ácido Carmínico en Cochinilla, primero se halla la incertidumbre estándar relativa de cada uno de ellos, luego la incertidumbre combinada del conjunto y finalmente la incertidumbre relativa del componente analizado; de igual forma se procede con cada uno de los componentes.
- El resultado obtenido para el método de ensayo en el análisis del Ácido Carmínico en Cochinilla es: $20.14 \pm 0.0144 \%$.

9. RECOMENDACIONES

Se puede recomendar lo siguiente:

- No se deben de considerar aquellos componentes que tienen baja incertidumbre, ya que no afecta el proceso de medición.
- Se deben establecer rangos dentro de los cuales la incertidumbre calculada satisfaga las condiciones óptimas requeridas por la Norma ISO 17025.
- Se puede analizar otras fuentes de incertidumbre para la obtención de la concentración del Ácido Carmínico, la cual debe ser realizada por expertos, que lleven a cabo una correcta estimación.
- La estimación involucra el entendimiento e interpretación de los métodos de ensayo y un dominio de normas de calidad. Debido a esto, se recomienda crear un grupo de trabajo.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. **CANADIAN ASSOCIATION FOR ENVIRONMENTAL ANALYTICAL LABORATORIES CAEAL** 2002 Policy on the Estimation of Uncertainty of Measurement in Environmental Testing.
2. **Compañó Beltrán, Ramón; Ríos Castro, Ángel.** Garantía de la Calidad en los Laboratorios Analíticos. Editorial. Síntesis S.A.
3. **EURACHEM/ CITAC** Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition.
4. **EURACHEM** 1998 The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.
5. **EURACHEM** 1998 Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Tópicos Relacionados. CENAM México.
6. **EUROPEAN COOPERATION FOR ACCREDITATION** 1999 Expressions of the Uncertainty of Measurements in Calibration.
7. <http://www.european-accreditation.org/> BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML 1995 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.
8. **INDECOPI** 1999 Guía para la expresión de la Incertidumbre de la medición con autorización de ISO, en base a versión en inglés, texto anterior, editada por BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.
9. **Montgomery, Douglas** 2005 Control Estadístico de la Calidad. Limusa Wiley 3ª Edición.
10. **Montgomery, Douglas** 2002 Probabilidad y Estadística aplicada a la ingeniería. Limusa Wiley 2ª Edición.
11. **Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025 2001** Requisitos Generales para la competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración.
12. **Sáez Ruiz, Sifredo; Font Avila, Luis** 2001 Incertidumbre de la Medición: Teoría y Práctica.
13. **Schmid A. Wolfgang; Lazos Martínez, Rubén** Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición. CENAM México.
14. **SPSS STATISTICS Versión 18.**
15. **Taylor Barry, Kuyatt Chris.** Guidelines for Evaluating and Expressing the

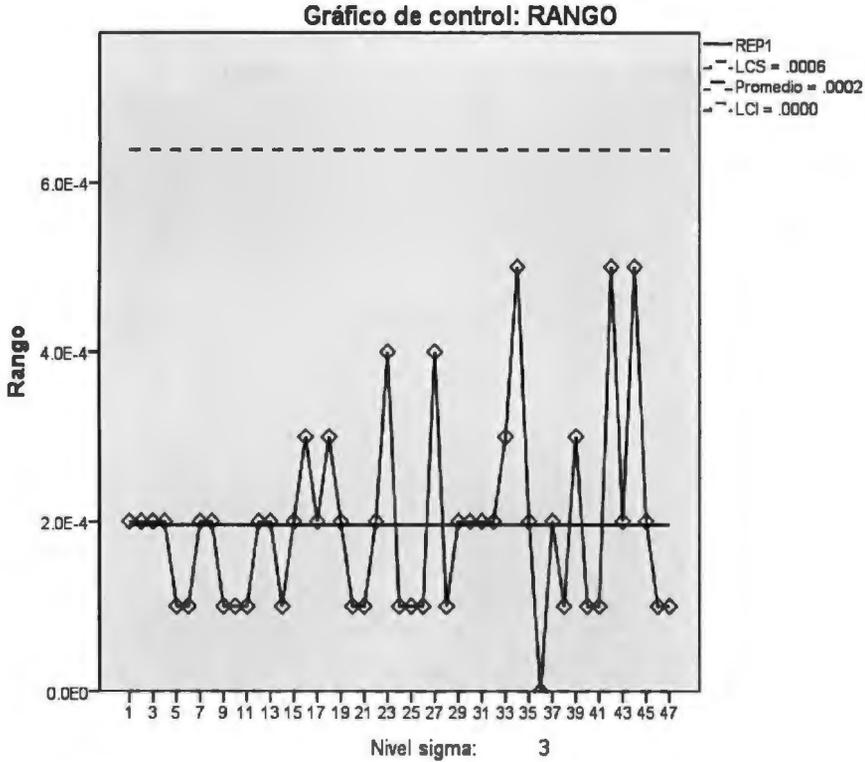
Uncertainty of NIST Measurement Results. 1994 Edition.

16. **Vocabulario Internacional de Metrología (VIM).** Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. (JCGM 200:2008). Servicio Nacional de Metrología- Indecopi- Perú. Traducción al español de la 3ª edición del VIM 2008.

11. ANEXOS

ANEXO N°1

CONTROL DE CALIDAD INTERNO DE LA BALANZA EVALUACIÓN TIPO A



PROMEDIO DE RANGOS	0.0002 gr	R
--------------------	-----------	---

σ : Desviación estándar	0.0002 gr	← Es el promedio de los RANGOS / d_2
--------------------------------	-----------	--

d_2 : Se busca en la tabla , para Rangos con 02 repeticiones

Tabla de Constantes estadísticas

u : Incertidumbre estándar	0.0001 gr	←
------------------------------	-----------	---

$$S / \sqrt{n}$$

Donde n es el número de repeticiones u observaciones

0.12 mg

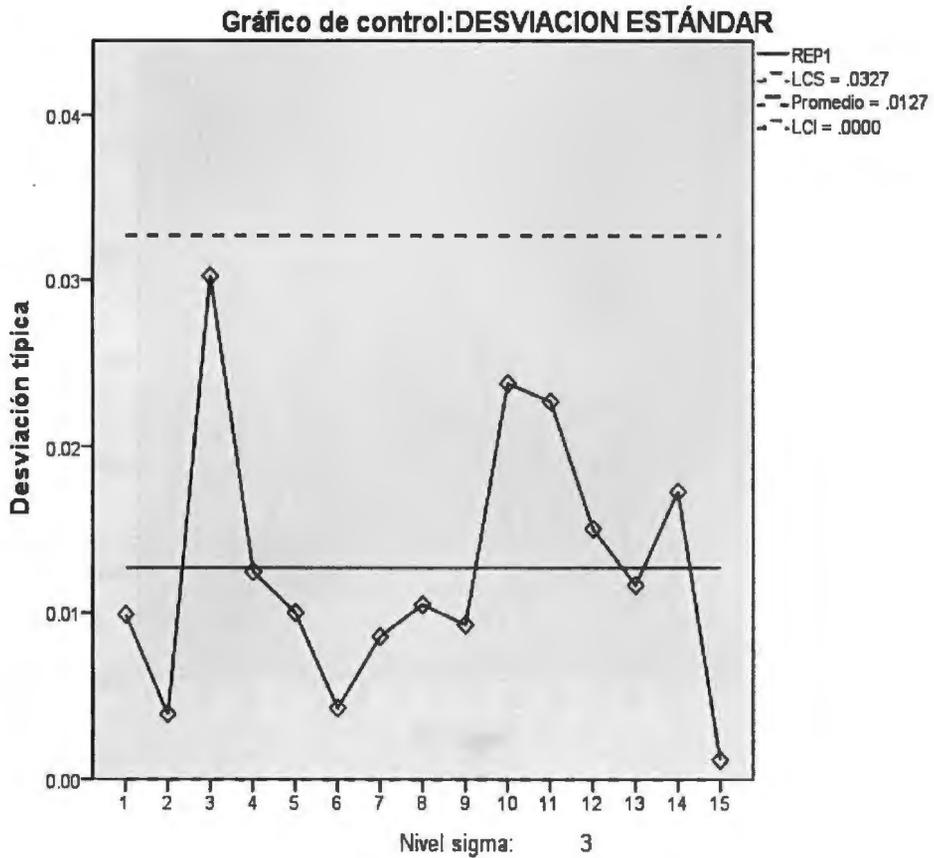
41240

Si solo se mide una vez, es la misma, entonces σ es igual a u

ANEXO N°2

CONTROL DE CALIDAD INTERNO DEL ESPECTROFOTÓMETRO

EVALUACIÓN TIPO A



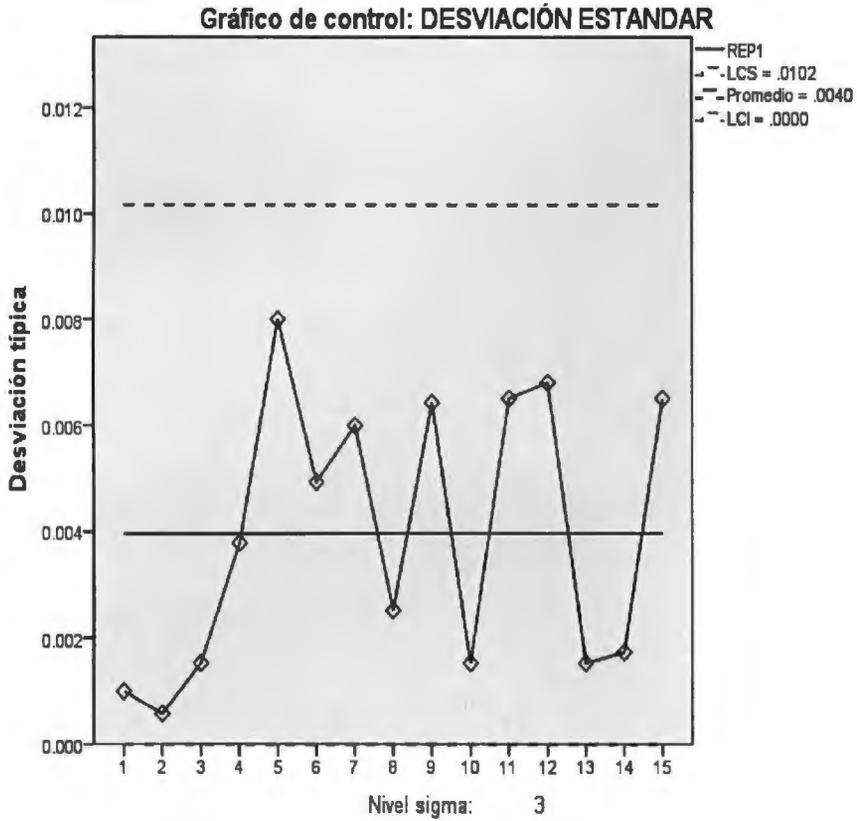
Promedio de Desviación estándar	0.0127
---------------------------------	--------

Desviación estándar	0.0144
---------------------	--------

Incertidumbre estándar	0.0083
------------------------	--------

ANEXO N°3 CONTROL DE CALIDAD INTERNO DE LA FIOLA

EVALUACIÓN TIPO A



Promedio de Desviación estándar	0.0040	ml
---------------------------------	--------	----

Desviación estándar	0.0046	ml
---------------------	--------	----

Incertidumbre estándar	0.0026	ml
------------------------	--------	----