

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

Aplicación	Este instructivo aplica para todas metodologías fisicoquímicas cuantitativas que se realizan en el Laboratorio de Control de Calidad de Aguas de Empresas Públicas Municipales de Sibaté SCA ESP.
Objetivo	Elaborar un procedimiento que describa las actividades para estimar la incertidumbre de medición en las determinaciones químicas analíticas, como requerimiento para el aseguramiento de la calidad de los ensayos.
Responsables	Laboratorio de Control de Calidad de Aguas
Documentos y Formatos asociados	ISO/IEC 17025:2017
Glosario	<p>Incertidumbre: La incertidumbre de una medición está asociada generalmente a su calidad y es la duda que existe respecto al resultado de dicha medición.</p> <p>Incertidumbre aleatoria o TIPO A: Es la incertidumbre que se obtiene de forma estadística, mediante el cálculo de la precisión.</p> <p>Incertidumbre Sistemática ó TIPO B: Se refiere al cambio de sesgos y a las incertidumbres aleatorias que no pueden ser evaluadas de forma estadística. Se estima únicamente a partir del conocimiento profundo de todas las etapas del proceso de medida.</p> <p>Mensurando: Magnitud que se desea medir.</p> <p>Fuentes de incertidumbre: En la práctica la incertidumbre sobre el resultado puede surgir de muchas causas probables como muestreo, interferencias por matriz, condiciones ambientales incertidumbre de las masas y equipos volumétricos, valores de referencia, aproximaciones y presunciones incorporadas en el método y procedimiento de medición y variaciones del azar.</p> <p>Componentes de la incertidumbre: Para estimar la incertidumbre total, puede ser necesario tomar cada fuente y tratarla por separado, para obtener la contribución de cada una. Cuando es expresada como desviación estándar, la incertidumbre se conoce como incertidumbre estándar. Para un resultado de medición (y), la incertidumbre total se denomina incertidumbre combinada y se designa como: $u_{C(y)}$ y es igual a la raíz cuadrada del total de las varianzas obtenidas de combinar todos los componentes de la incertidumbre.</p> <p>Para la mayoría de los propósitos en química analítica, la incertidumbre expandida U debe ser usada. La incertidumbre expandida nos suministra un intervalo dentro del cual el valor del mensurando puede encontrarse con el más alto nivel de confianza</p>

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		1 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A	Página 2 de 7

DESARROLLO DE ACTIVIDADES

1. METODOS DE EVALUACION DE LA INCERTIDUMBRE

Método de evaluación tipo A
 Corresponde al método para evaluar la incertidumbre mediante el análisis estadístico de una serie de observaciones. Normalmente asociada a la repetibilidad.
 La incertidumbre de una magnitud de entrada obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

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

La dispersión de los resultados de la medición x_1, x_2, \dots, x_n para la magnitud de entrada X se expresa por su desviación estándar experimental:

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

La Incertidumbre Estándar u_x de X se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

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

La dispersión de los resultados de la medición x_1, x_2, \dots, x_n para la magnitud de entrada X se expresa por su desviación estándar experimental:

El cálculo de la cantidad de repeticiones necesarias para depender fuertemente de la dispersión de los datos. Por tal motivo, no se pueden dar muchas recomendaciones generales, salvo las convencionales que da la literatura estadística. Observando el valor de la incertidumbre estándar u_x se puede decir que:

- Al aumentar el número de repeticiones, el valor de la incertidumbre disminuye debido a $1/\sqrt{n}$.

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		2 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

	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 ese tiempo.
1.2	<p>Método de evaluación tipo B</p> <p>Método para evaluar la incertidumbre por medio que no sea el análisis estadístico de una serie de observaciones.</p> <p>Para la determinación de la incertidumbre tipo B de una magnitud debemos tener en cuenta la información externa u obtenida por experiencia, evaluando las siguientes fuentes de información:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 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.
2	DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD
2.1	<p>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:</p> <p>Distribución normal: Los resultados de una medición repetida afectada por magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación una distribución normal. En particular, la distribución de la media de una serie de mediciones repetidas se aproxima a una normal independientemente de la distribución de las lecturas individuales. También la incertidumbre indicada en certificados de calibración se refiere generalmente a una distribución normal.</p> <p>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. Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital o la información técnica sobre tolerancias de un instrumento. En general, cuando exclusivamente hay conocimiento de los límites superior e inferior del intervalo de variabilidad de la magnitud de entrada, lo más conservador es suponer una distribución rectangular.</p> <p>Distribución triangular: Si además del conocimiento de los límites 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.</p> <p>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.</p>

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		3 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

3	CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE
3.1	<p>ETAPA 1. ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO</p> <p>Escribir en forma clara que es lo que está siendo medido, incluyendo la relación existente entre el mensurando y las cantidades que entran, ejemplo (cantidades medidas, constantes, valor de los estándares de calibración, etc.).</p> <p>ETAPA 2. IDENTIFICAR LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE</p> <p>Enumerar las posibles fuentes de incertidumbre. Esto incluirá fuentes que contribuyan a la incertidumbre sobre los parámetros relacionados con la especificación del mensurando,</p> <p>ETAPA 3 CUANTIFICAR LOS COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE</p> <p>Medir o estimar el tamaño de los componentes de la incertidumbre asociados a cada fuente potencial de incertidumbre identificada.</p> <p>Hay varios métodos generales para determinar los componentes individuales de la incertidumbre:</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Variación experimental de variables <input type="checkbox"/> A partir de datos disponibles, como certificados de calibración y medidas <input type="checkbox"/> Mediante modelos matemáticos a partir de principios teóricos <input type="checkbox"/> Usando juicios basados en la experiencia, o fundamentados en hipótesis <p>Peso de la muestra</p> <p>El peso de la muestra depende de tres fuentes de incertidumbre principales, las cuales son:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. La incertidumbre estándar de la calibración de la balanza. 2. La incertidumbre estándar de la resolución de la balanza 3. La incertidumbre estándar de la repetibilidad del peso. $uc(\text{peso muestra}) = \sqrt{(ur)^2 + (ures)^2 + (urep)^2}$ <p>Factor de dilución</p> <p>El volumen de las soluciones formadas depende de tres fuentes de incertidumbre principales, las cuales son:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. La incertidumbre de volumen interno del certificado del balón aforado o pipeta. 2. Variación en el llenado del balón o pipeta hasta aforo. 3. Temperatura del material volumétrico y de la solución, distintas a la temperatura que fue calibrado el material. $u(\text{volumen}) = \sqrt{(u \text{ Calibración})^2 + (u \text{ repetibilidad de llenado})^2 + (u \text{ temperatura})^2}$ <p>De acuerdo al fabricante el material volumétrico se ha calibrado a una temperatura de 20 °C, mientras la temperatura del laboratorio varía en un margen de 5 °C.</p>

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		4 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

La incertidumbre de este efecto puede calcularse a partir de la estimación del rango de temperatura y del coeficiente de expansión del volumen.
 La expansión del líquido es considerablemente más grande que la del material volumétrico, por lo que sólo se necesita considerarse el primero.
 El coeficiente de expansión de volumen de agua es de $2,1 \times 10^{-4}$, lo que conduce a una variación de volumen de:

$\pm X \text{ mL} = (\text{mL material volumétrico}) \times (\text{Variación de temperatura en } ^\circ\text{C}) \times (\text{coeficiente de expansión del agua})$

Regresión lineal

Se puede evaluar a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y las predicciones de la recta caracterizada por el cálculo con mínimos cuadrados para el valor de la pendiente y el intercepto. Así, se utilizaría un equivalente de la desviación estándar, S_{xx}

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \hat{c})^2$$

Donde:

C_j = Concentración (mg/L) obtenido de la curva

\hat{c} = Log Concentración (mg/L) Promedio, niveles curva de calibración

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$$

\bar{c} = Valor medio de los estándares para elaborar la curva de calibración.

(p) = número de réplicas con las que se determinó C_0

(n) = (número de estándares de calibración)* (Total de Réplicas por Estándar) =

(6 *3) = 18

S = desviación estándar residual

B1: pendiente

A menudo, es posible y práctico obtener estimaciones de las contribuciones a la incertidumbre procedentes de estudios experimentales específicos para parámetros individuales (durante la validación o verificación).

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		5 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

	Fuente	Distribución	Cálculo incertidumbre estándar relativa
	Repetibilidad	Tipo A Normal	$U = \frac{S}{\sqrt{n}}$ Donde: S=Desviación estándar de la repetibilidad de las mediciones n= número de datos
	Calibración	Tipo B Triangular	$U = \frac{t}{\sqrt{6}}$ Donde: t = tolerancia del equipo
<p>ETAPA 4. CALCULAR LA INCERTIDUMBRE COMBINADA</p> <p>La información obtenida en la etapa 3 consiste de un número de contribuciones cuantificadas de la incertidumbre total. Las contribuciones han sido expresadas como desviaciones estándar y combinada de acuerdo a las reglas establecidas, para dar una incertidumbre estándar combinada, es decir,</p>			
$u(y) = \left[\sqrt{(SA/A)^2 + (SB/B)^2 + (SC/C)^2 + (Xn/X)^2 \dots} \right] * [\text{Resultado analítico}]$			
<p>ETAPA 5. CALCULAR LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA</p> <p>De la etapa cuatro, donde se obtiene la incertidumbre combinada u(y), este valor se multiplica por un factor de cobertura k, obteniendo así la incertidumbre expandida Ue, como lo muestra la siguiente ecuación:</p> $U_e = u_{(y)}k$ <p>La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el que se cree que está el valor del mensurando con un mayor nivel de confianza. La elección del factor k se basa en el nivel de confianza que se desea. Para un nivel aproximado de confianza del 95%, k es habitualmente 1.96.</p>			
<p>ETAPA 6. EXPRESIÓN NUMERICA DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA U, CON LAS CIFRAS SIGNIFICATIVAS ADECUADAS</p> <p>La incertidumbre expandida U calculada en las mitologías analíticas no se debe expresarse con un número excesivo de cifras significativas. Habitualmente basta con expresar la incertidumbre expandida U con un máximo de dos cifras significativas. Por tanto, el Laboratorio de Control de Calidad de Aguas de Empresas Publicas Municipales de Sibaté, expresara la incertidumbre expandida asociada a un resultado analítico con un máximo de dos cifras significativas.</p>			

FUNCIONARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		6 / 7

	INSTRUCTIVO CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE			I14-04
	Subsistema emisor Laboratorio de Control de Calidad de Aguas	Fecha de Emisión 01-agt-20	Fecha último cambio: 01-agt-20	L/C: A

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
4.1.	1) STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER, 23rd Edition 2017. 2) Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM) 3ª Edición en español 2012. Traducción de la 3ª edición del VIM 2008 3) Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Instituto de Salud Pública de Chile. 2010. 4) Manual control de calidad analítico laboratorio análisis de aguas de CORNARE. 2014 EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. 2000

(*)En cumplimiento de lo estipulado en la Ley 1581 de 2012, en los cuales se dictan las disposiciones generales para la protección de datos personales, EMPRESAS PUBLICAS MUNICIPALES DE SIBATE SCA ESP, expide la política de privacidad protección y seguridad de datos personales con el fin de garantizar que los datos personales suministrados y autorizados por nuestros clientes, empleados, contratistas, proveedores, y demás personas que adquieran algún vínculo con la Empresa, se encuentren almacenados internamente con altos estándares de seguridad que garanticen su adecuado tratamiento y custodia.

CONTROL DE CAMBIOS		
Fecha del Cambio	Versión que cambia	Motivo del cambio
01/08/2020	A	Creación del documento

FUNCIÓNARIO	ELABORADO	REVISADO	APROBADO
NOMBRES	Amanda Ascensio Martínez	Johon Alexander Simbaqueva	Jose Pedro Cantor Mosquera
CARGO	Profesional Universitario	Control Interno	Gerente General
FECHA	Agosto de 2020		7 / 7