

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME DE SUFICIENCIA
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN ANÁLISIS
DE ARSÉNICO MEDIANTE LA TÉCNICA DE
GENERACIÓN DE HIDRUROS

MARICELA RAYMUNDO QUIÑONES

2003

LIMA - PERÚ

RESUMEN

El presente informe tiene como finalidad la evaluación de la incertidumbre en análisis de arsénico mediante la técnica de generación de hidruros, este trabajo es el resultado de mi experiencia laboral en el laboratorio *CIMM. PERU*, Laboratorio acreditado con la Norma Técnica Peruana ISO/ IEC 17025.

La incertidumbre es un término relativamente nuevo, que generalmente se define como la duda que existe respecto del resultado de una medición. Sin embargo el término incertidumbre no implica la duda acerca del valor de la medición, por el contrario el conocimiento de la incertidumbre nos permite asegurar la confiabilidad de los resultados, puesto que no hay un único valor, sino un número infinito de valores alrededor de un resultado.

Mucho se confunde entre incertidumbre y error. Error se define como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero, mientras que incertidumbre toma la forma de un rango y nunca se debería interpretar como un representante del error en sí.

En este trabajo se presenta un modelo de cómo evaluar la incertidumbre de un método de análisis en los Laboratorios de Ensayo que quieran acreditarse con la Norma Técnica Peruana ISO/ IEC 17025. Para esto se determinó el Límite de Detección del Método, el Límite de Cuantificación, la Incertidumbre del método y la aplicación de este en una muestra de agua de mar.

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN ANÁLISIS DE ARSÉNICO MEDIANTE LA TÉCNICA DE GENERACIÓN DE HIDRUROS

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
I ASPECTOS TEÓRICOS EN EL ANÁLISIS DE ARSÉNICO	2
I.1 Aspectos Químicos del Arsénico	3
I.2 Sistema de Generación de Hidruros	5
I.3 Interferencias del Método	7
I.4 Instrumentación	10
II INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN EN MÉTODOS DE ENSAYOS QUÍMICOS	14
II.1 Introducción a la Incertidumbre de Medición	15
II.2 Identificación de las Fuentes de Incertidumbre	15
II.3 Cuantificación de la Incertidumbre	16
III PARTE EXPERIMENTAL	19
III.1 Tratamiento preliminar de la muestra	20
III.2 Preparación de la muestra	20
III.3 Desarrollo de la arsina	21
IV RESULTADOS	22
IV.1 Límite de Detección	23
IV.2 Límite de Cuantificación	25

IV.3	Evaluación de la Incertidumbre – Límite Cuantificación	28
IV.4	Evaluación de la Incertidumbre de una Muestra de Agua de Mar	29
IV.5	Discusión de Resultados	31
V	CONCLUSIONES	33
VI	BIBLIOGRAFÍA	35
VII	ANEXOS	36
ANEXO 1	REACTIVOS	37
ANEXO 2	STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER	38
ANEXO 3	NORMA TÉCNICA PERUANA ISO/IEC 17025	39
ANEXO 4	LINEAMIENTOS SOBRE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN PARA LABORATORIOS DE ENSAYOS	40
ANEXO 5	LÍMITES DE CALIDAD DEL AGUA AMBIENTAL	41
ANEXO 6	EQUIPO DE GENERACIÓN DE HIDRUROS	43
ANEXO 7	FORMULACIÓN ESTADÍSTICA DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR	44
ANEXO 8	LÍMITES DE CONFIANZA	45
ANEXO 9	NORMA TÉCNICA PERUANA ISO 5725	46
VIII	GLOSARIO	47

INTRODUCCIÓN

El concepto de incertidumbre, como un atributo cuantificable, es relativamente nuevo en la historia de la medición. Actualmente se acepta de manera general, que aún cuando se hayan considerado todos los componentes, conocidos o supuestos, del error y se haya aplicado las correcciones, aún existe la incertidumbre acerca de la confiabilidad del resultado expresado: esto es, una duda acerca de qué tan bien representa el resultado de la medida, al valor de la magnitud que está siendo medida.

En el análisis químico, se define la incertidumbre como el rango de valores que el analista cree que razonablemente podría ser atribuido al analito determinado.

En este caso, nuestro analito viene a ser el arsénico, para cuya determinación se usa la técnica de Generación de Hidruros que nos permite detectar elementos volátiles como el arsénico, bismuto, selenio, telurio, etc. Esta técnica ofrece la ventaja de simplicidad de operación, excelente reproducibilidad, alta sensibilidad. Así mismo elimina las interferencias que resultan del efecto matriz, mejorando los límites de detección

Este método implica tres pasos: generación del hidruro, transferencia del hidruro al atomizador y descomposición del hidruro en la fase gas en átomos metálicos.

Los factores que contribuyen a la incertidumbre de esta técnica son: digestión, lectura y los efectos matriz de la muestra, así como el factor humano.

CAPÍTULO I
ASPECTOS TEÓRICOS EN EL
ANÁLISIS DE ARSÉNICO

I.1- ASPECTOS QUÍMICOS DEL ARSÉNICO^{8,10}

El arsénico es un elemento no metálico presente en la naturaleza formando un 0.00005% de la corteza terrestre, el cual se presenta en sus formas orgánica e inorgánica. Su principal vía de dispersión en el ambiente es el agua. La solubilidad de los arsenatos y arsenitos es suficiente para que este elemento se transporte en los sistemas acuáticos. La concentración del arsénico en aguas naturales frescas es muy variable y probablemente depende de las formas de arsénico en el suelo local. En los sistemas acuáticos el arsénico se puede presentar en cuatro estados de oxidación bajo condiciones normales siendo las más comunes sus estados trivalentes (arsenitos) y pentavalentes (arsenatos).

El arsénico por la posición que ocupa en la tabla periódica tiene mas características de no metal que de metal, de aquí que forme mas fácilmente aniones que cationes, por lo que la mayoría de las reacciones analíticas en medio acuoso del arsénico lo son, en realidad de los arseniats o de los arsenitos.

Los estados de oxidación en que el arsénico se encuentra comúnmente en el agua son los estados de oxidación (III) y (V).

El arsénico (V) puede existir bajo las formas : H_3AsO_4 , $H_2 AsO_4^-$, $HAsO_4^{-2}$, AsO_4^{-3} con valores de pK : 2,2 - 7,0 - 11,5.

El arsénico (III) puede existir bajo las formas H_3AsO_3 , $H_2 AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$, AsO_3^{-3} con valores de pK : 8,1- 12,1- 13,4.

Se puede definir un potencial normal E_0' de tal manera que satisfaga la siguiente expresión :

$$E = E_0' + 0.03 \log [As (V)] / [As(III)]$$

A pH = 0 el sistema óxidoreductor es:



$$E_0' = 0,56 - 0,06 \text{ pH}$$

A partir de $\text{pH} = 2,2$ predomina $\text{H}_2 \text{AsO}_4^-$ según:



$$E = E_0'' + 0,03 \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{H}^+]^3}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 10^{-2,2}, \text{ entonces}$$

$$E = E_0'' - 0,09 \text{ pH} + 0,03 \log (K_1 [\text{H}_3\text{AsO}_4] / [\text{H}^+]^2) / [\text{H}_3\text{AsO}_3]$$

Por lo tanto:

$$E_0'' + 0,03 \log K_1 = 0,56$$

$$E_0'' = 0,56 - 0,03 \log K_1$$

Las variaciones del potencial normal aparente del sistema As(V)/As(III) se representa en la fig I.1

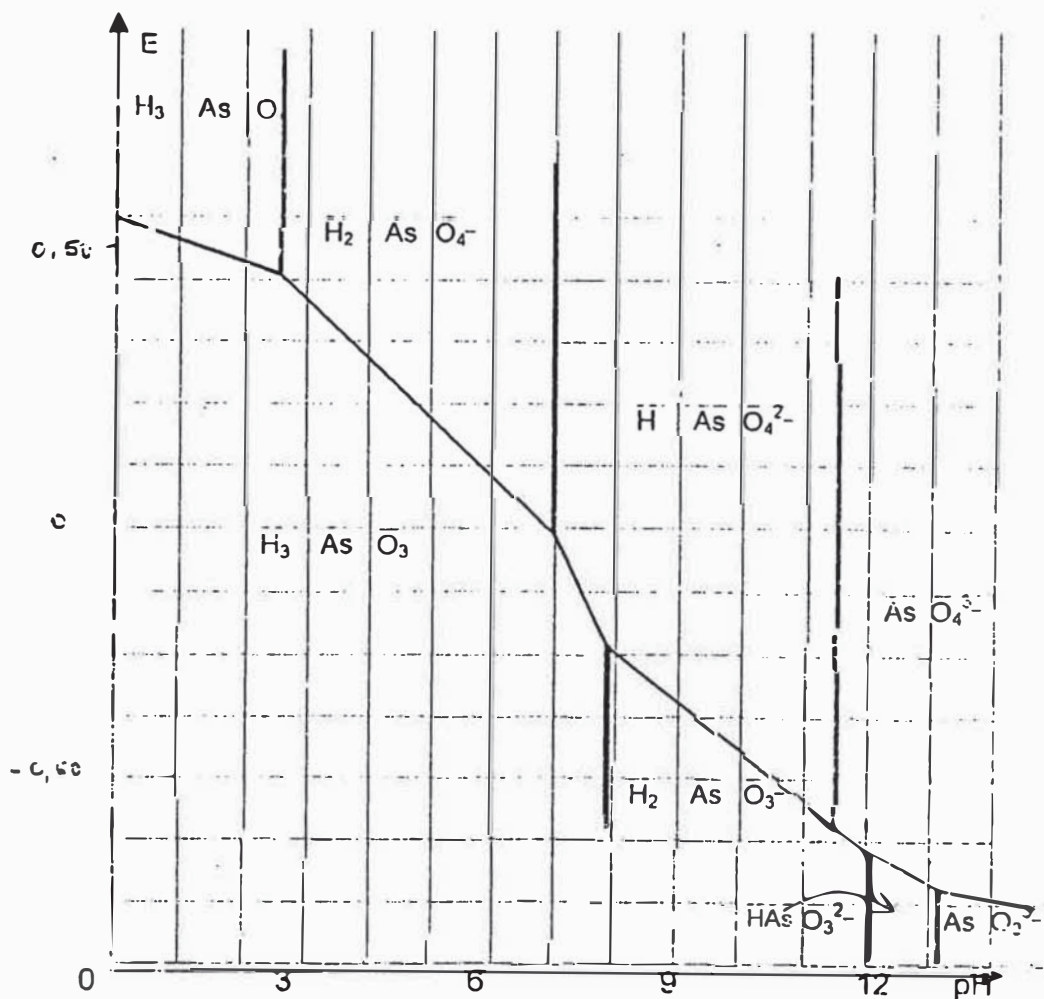


Fig I.1

I.2.- SISTEMA DE GENERACIÓN DEL HIDRURO ⁷

La Técnica de Generación de Hidruros proporciona un método para determinación de elementos volátiles como gases en un atomizador.

Este procedimiento aumenta la sensibilidad por un factor de 10 a 100. La determinación de algunos de estos elementos por esta técnica se debe a sus bajos niveles de concentración.

Se puede dividir en tres pasos:

1.2.1. GENERACIÓN Y LIBERACIÓN DEL HIDRURO

La generación rápida de hidruros volátiles se produce , en general, por adición de un agente reductor a la solución acidificada de la muestra para generar el hidruro covalente volátil. Fig. I.1

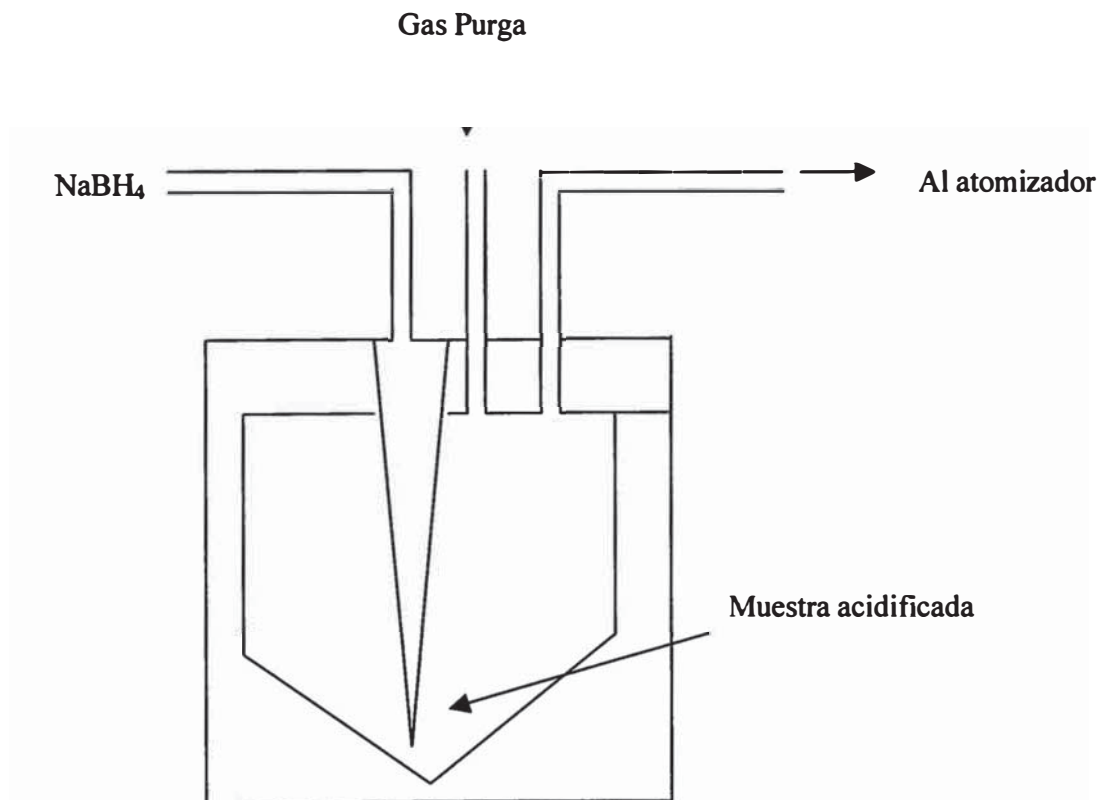
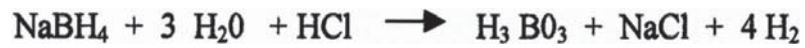


Fig. I.1 Representación Esquemática del Generador de Hidruros

La reducción del analito por el borohiduro de sodio (agente reductor) en medio ácido se emplea casi universalmente para la generación de hidruros



1.2.2. TRANSPORTE DEL HIDRURO

Después de mezclarse durante un breve período de tiempo, el hidruro que se forma es arrastrado a la cámara de atomización mediante un gas inerte (nitrógeno).

1.2.3. ATOMIZACIÓN DEL HIDRURO

El hidruro es descompuesto en átomos metálicos gaseosos y medidos espectroscópicamente por absorción atómica.



I.3. - INTERFERENCIAS DEL MÉTODO ⁷

En Espectroscopía de Absorción Atómica con Generación de Hidruros se observan dos clases de interferencias: espectrales y no espectrales. Las interferencias espectrales se deben a la radiación absorbida por otras especies distintas al analito. Las interferencias no espectrales se deben a influencias de los constituyentes de la muestra sobre la señal analítica.

Se debe señalar sin embargo que existe divergencia de opiniones en la literatura con respecto a la presencia y severidad de las interferencias y aún hoy los mecanismos de las interferencias son tema de considerable discusión.

1.3.1. INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Las interferencias espectrales en Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros son poco serias ya que el analito se separa de la matriz.

1.3.2. INTERFERENCIAS NO ESPECTRALES

Pueden ocurrir principalmente en la fase líquida durante la formación del hidruro o en la fase gaseosa, causadas obviamente por especies volátiles.

a.- Interferencias en la fase líquida:

Hay numerosas interferencias en la fase líquida, se consideran de dos tipos: interferencias de compuesto e interferencias de matriz.

a.1.- Interferencias de compuesto:

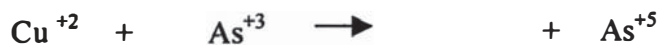
Este tipo de interferencias surge cuando el analito en la muestra está en un estado de oxidación diferente que el empleado en los estándares y así su conversión a hidruro será menos eficiente.

a.2.- Interferencias de Matriz:

Este tipo de interferencias tiene lugar cuando los componentes de la matriz afectan la liberación del hidruro. Hay una gran variedad de fuentes de interferencias que incluyen procesos físicos y químicos que impiden que el analito sea convertido a hidruro o que el hidruro formado sea liberado, por ejemplo la presencia de partículas sólidas o compuestos orgánicos en suspensión pueden causar la sorción de los iones del analito o la captura del hidruro formado. Pero la mayor cantidad de interferencias son compuestos inorgánicos disueltos y éstos se pueden dividir en tres grupos:

a.2.1.- Oxidantes fuertes:

Interfieren típicamente con la liberación de los hidruros de As, Sb y Se. El mecanismo es usualmente la oxidación del analito a su valencia positiva más alta con el cual el borohidruro de sodio no puede reducir al hidruro o la reacción es más lenta. Por ejemplo:



a.2.2.-Iones de los metales de transición y metales nobles:

Por ejemplo Ni, Cu, Co, Fe, Ag, Au, Pd, Pt, Y Rh son los interferentes más serios. El mecanismo de esta interferencia es debido a la reducción preferencial del ion interferente a una valencia más baja.



También es probable la captura del hidruro por especies formadas en la reacción del interferente con el borohidruro de sodio. Es decir el metal precipitado y finamente dispersado adsorbe y descompone el hidruro gaseoso.

a.2.3.- Otros iones incluyendo iones de elementos formadores de hidruro (Sb,Se,etc)

Un número de otras especies puede interferir dependiendo del elemento determinado.

Por ejemplo altas concentraciones de HCl causan depresión de la señal

b.- Interferencias en la fase gaseosa

Como se mencionó anteriormente este es causado por una forma volátil del interferente.

Por ejemplo los otros elementos formadores de hidruro (Sb , Se, etc.) que pueden interferirse mutuamente .

La mayor parte de estas interferencias ocurren dentro del atomizador.

I.4.- INSTRUMENTACIÓN ⁷

Los componentes básicos de los espectrofotómetros de absorción atómicos son los siguientes: Fig. I.2

- Fuente de Luz
- Óptica en la unidad de atomización
- Unidad de atomización
- Monocromador
- Detector
- Unidad convertidora en respuesta
- Pantalla de presentación de datos

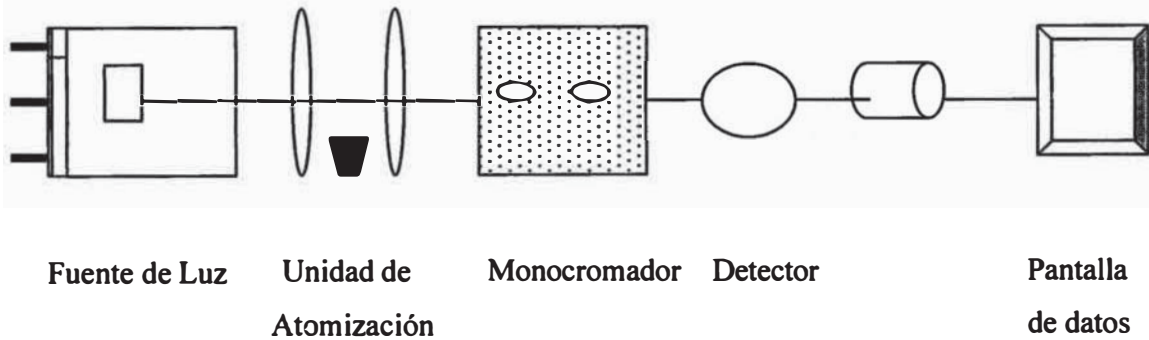


Fig. I.2 Componentes básicos del espectrofotómetro de absorción atómica

1.4.1.- FUENTE DE ENERGÍA:

Un átomo absorbe luz de longitudes de onda muy discretas. Para poder medir esta absorción de bandas tan angosta con la máxima sensibilidad, es necesario usar una fuente que emita longitudes de onda muy específicas que puedan ser absorbidas por el átomo. Fuentes de líneas muy estrechas no sólo producen alta sensibilidad, si no que también hacen que la absorción sea una técnica analítica muy específica con pocas interferencias espectrales.

a.- LÁMPARA DE DESCARGA SIN ELECTRODOS (LDE):

Para elementos volátiles, en donde la intensidad reducida y los cortos tiempos de vida de la lámpara son un problema, la lámpara de descarga sin electrodos ofrece una fuente alternativa. Estas lámparas de descarga se fabrican sellando pequeñas cantidades del metal, yodo (o la sal del ioduro más volátil) y argón, a baja presión, en un pequeño tubo de cuarzo. Este tubo se coloca dentro de un cilindro cerámico al que se enrolla una antena de un generador de microondas (250Mhz, 200 w) . Cuando se aplica un campo alternante de potencia suficiente, la energía acoplada vaporiza y excita los átomos dentro del tubo, produciendo entonces el espectro de emisión característico. Fig. I.3

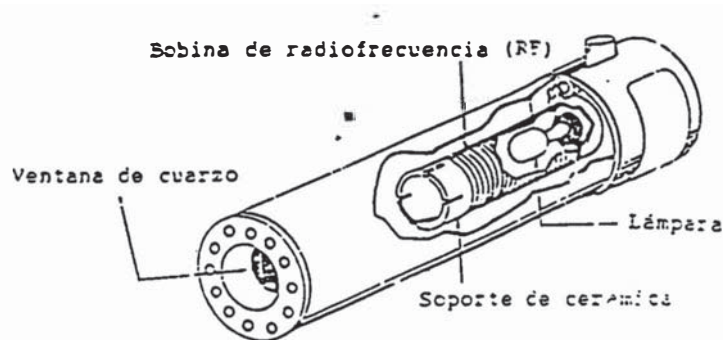


Fig I. 3 Lámpara de Arsénico de descarga sin electrodos

Las lámparas de descarga sin electrodos no pueden alimentarse con los suministros de potencia de los tubos de cátodo hueco (que los da el espectrofotómetro de absorción atómica) , debe darse una potencia suplementaria por separado.

1.4.2. ATOMIZADOR

La etapa de atomización debe convertir el analito en átomos libres, en estado basal . Se hablará sólo de la celda de cuarzo ya que es la de nuestro interés.

a- CELDA DE CUARZO

Los tubos de cuarzo sellados al final y calentados eléctricamente a 900°C a 1000°C es lo que se propone actualmente para la atomización del hidruro

El tubo de cuarzo ofrece la ventaja de alta sensibilidad, fondo espectral insignificante y así una mejora en la relación señal/ ruido. Fig. I.4

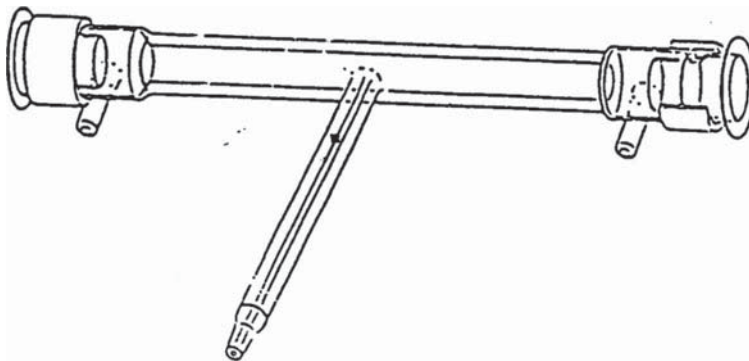


Fig 1.4 Celda de cuarzo

1.4.3 MONOCROMADOR

Es el dispositivo que permite separar la radiación emitida por la lámpara de descarga sin electrodos o cualquier fuente luminosa y seleccionar una longitud de onda.

De la disposición del sistema óptico y del número de líneas de la rendija depende la resolución del monocromador.

1.4.4 DETECTORES

Son dispositivos cuya función principal es transformar la señal luminosa o fotones de energía que salen del monocromador, en una corriente que tiene que ser amplificada. El más común es el fotomultiplicador que está constituido por una serie de dínodos y son sensibles a radiaciones ultravioletas y visibles (190 a 800 nm)

1.4.5 UNIDAD DE LECTURA

En los instrumentos más simples se producen señales de corriente directa (DC) que se amplían mediante amplificadores de CD y se leen en registradores digitales.

1.4.6 CORRECCIÓN DE FONDO

El uso del corrector de fondo, en general no se requiere en la técnica de hidruro ya que el analito es completamente separado de la matriz ante de la atomización. Sin embargo, es recomendable hacer una prueba usando el corrector de fondo en una muestra de composición desconocida, a fin de chequear que los resultados se deban verdaderamente al elemento específico y no conduzca a inexactitudes.

CAPÍTULO II
INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN
EN MÉTODOS DE ENSAYOS
QUÍMICOS

II.1.- INTRODUCCIÓN A LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN ^{1,3}

El objetivo de una medición es determinar el valor del *mensurando*, esto es, el valor de la magnitud particular a medirse. En general el resultado de una medición sólo es una aproximación o estimación del valor del mensurando y entonces es completo sólo cuando va acompañado por una declaración de la *incertidumbre* de esa estimación.

Según definición formal (adoptada por el VIM (ver glosario)) incertidumbre de medición es un parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

Mucho se confunde el término error e incertidumbre, es importante distinguir entre ambos términos, *error* se define como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero del analito y es así un valor único. La *incertidumbre* por otro lado, toma la forma de un rango y nunca se debería interpretar como un representante del error en sí.

II.2.- IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE ^{1,2,3}

Muchas cosas pueden influir en una medición, las causas pueden ser visibles o invisibles.

Como las mediciones reales no se hacen en condiciones perfectas, los errores y las incertidumbres pueden provenir de:

- a.- definición incompleta del mensurando
- b.- muestreo no representativo
- c.- conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones.

- d.- errores de apreciación del observador en la lectura de instrumentos analógicos.
- e.- resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito.
- f.- valores inexactos de los patrones de medición y materiales de referencia
- g.- aproximaciones y suposiciones incorporadas en el método y procedimiento de medición.

En general, las incertidumbres provenientes de las distintas fuentes, deben considerarse como factores individuales que contribuyen a la *incertidumbre combinada* de las mediciones

II.3.- CUANTIFICACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE ^{1,2,4}

Se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre. El método de *evaluación tipo A* está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, mientras que el método de *evaluación tipo B* comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre. Estas pueden provenir de experiencias previas con otras mediciones, de certificados de calibración, de las especificaciones de los fabricantes, de cálculos, de informaciones publicadas y del sentido común.

La evaluación estimada en el presente trabajo, se basa en la evaluación del tipo A, a partir de mediciones repetidas, en este caso la desviación estándar de las mediciones bajo condiciones de repetibilidad nos determinará la *incertidumbre estándar* U_s , que se define como:

$$U_s = S_d / \sqrt{n}$$

Donde : S_d : desviación estándar de las mediciones
 n : numero de mediciones

La forma de expresar la incertidumbre como parte de los resultados de la medición depende de la conveniencia del analista . A veces se expresa como incertidumbre estándar y en algunos casos requiere que se exprese en términos de un nivel de confianza dado, es así que para obtener una mayor probabilidad, se requiere expandir el intervalo de incertidumbre por un factor K llamado *factor de cobertura*, dando como resultado una *incertidumbre expandida* U .

$$U = K U_s$$

Por lo tanto la incertidumbre expandida U indica entonces un intervalo que representa una fracción p de los valores que puede tomar probablemente el objeto medido.

El valor p es llamado *nivel de confianza*. A menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un numero entero de desviaciones estándar en una distribución normal. En una distribución normal, $K = 1$ corresponde a $p = 68\%$, $K = 2$, corresponde a $p = 95\%$.

En el presente trabajo se considera $K = 2$, el cual corresponde a un nivel de confianza del 95%.

Esta forma de evaluación de la incertidumbre esta estipulada en los Lineamientos sobre la Incertidumbre de Medición para Laboratorios de Ensayo que se rigen bajo la Norma Técnica 17025 en el que señalan las “categorías” de la incertidumbre de la medición, del cual se toma en consideración para el presente trabajo.

“Métodos de ensayo basados en métodos publicados o emitidos por entidades reconocidas o de consenso por ejemplo ISO, AOAC, ASTM, APHA/AWWA, FDA, en los que la incertidumbre puede ser estimada utilizando la desviación estándar de las muestras de control del laboratorio, como mínimo en 25 puntos ”

Reporte de ensayo ⁵

ISO 17025: la información de la incertidumbre es necesaria en los informes de ensayo cuando es relevante para la validez o aplicación de los resultados del ensayo o cuando el cliente lo requiera o también cuando la incertidumbre afecta la conformidad del límite de detección

A menos que este requerido de otra manera el resultado se debe indicar junto con la incertidumbre expandida U calculada usando un factor de cobertura $K = 2$

(Analito) : Resultado $\pm U$ (unidades)

El reporte de la incertidumbre es como incertidumbre expandida, usando un factor de cobertura de 2, que da un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

III.- PARTE EXPERIMENTAL⁸

El trabajo experimental se basa del Stándar Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 th Edition, 1998.

El tratamiento preliminar de la muestra varia de acuerdo a su naturaleza y a la forma en que se encuentra el analito, disuelto, en suspensión, extractable en ácido o metal total.

Cuando se determinan metales totales , estos corresponden a los metales presentes en la muestra original, (en el caso de arsénico se determina As^{+3} y As^{+5}), es decir incluye a los metales que se encuentran en forma orgánica, inorgánica, disuelta o particulada.

Cuando se determinan metales disueltos, la muestra es previamente filtrada antes de acidificar.

III.1.- TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LA MUESTRA

En el presente trabajo, la muestra colectada fue filtrada y acidificada a $pH < 2$ con ácido nítrico, para luego proseguir con la preparación de la muestra.

III.2.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se vierte 50ml de la muestra a un vaso de 100ml de capacidad, se adiciona 1 ml de 2.5N H_2SO_4 y 5ml de $K_2S_2O_8$. Se hierve lentamente por aproximadamente 30-40minutos, hasta concentrar un volumen de 10ml . No permitir que se seque la muestra.

Trasvasar la muestra a una fiola de 50ml.

III.3.- DESARROLLO DE LA ARSINA

A la muestra preparada, adicionar 5ml de HCl concentrado y mezclar. Luego adicionar el prerreductor KI , mezclar y dejar reposar 30 minutos.



Se instala el equipo de Generación de Hidruros

Se coloca en los compartimentos la cantidad de solución reactiva reductora, y un volumen de ácido clorhídrico al 3% dentro del frasco de reacción.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1.- LÍMITE DE DETECCIÓN⁷

El Límite de Detección del método viene dado por la concentración mínima de analito que puede detectarse para un nivel de confianza dado. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco.

Se define como:

$$\text{LDM} = B_k + t_{(n-1)} S_d$$

Donde B_k : Blancos promedios

$t_{(n-1)}$: 3 (Para un nivel de confianza 99%)

S_d : desviación estándar del blanco

Para hallar el límite de detección, se realizaron siete medidas de blanco, esta prueba se realizó durante tres días, de los que se pudo obtener un límite de detección para cada día, obteniendo así un promedio. Ver Tabla IV.1

Parámetros de Operación :

Longitud de onda : 193.7nm
Slit : 0.5
Mechero : 5 cm
Posición de cabezal : 0°
Llama : aire/acetileno

Condiciones de trabajo :

Método de análisis : SMEWW 3114 B 20th Ed.
Equipo : UNICAN Modelo 929
Curva : 1,2,5 ppb
Medio : HCl (10%), solución KI
Celda de cuarzo : 12 cm

TABLA IV.1

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL ARSÉNICO

NRO BLANCOS	PRIMER DÍA BLANCO 1 (ppb)	SEGUNDO DÍA BLANCO 2 (ppb)	TERCER DÍA BLANCO 3 (ppb)
1	0.05	0.015	0.021
2	0.010	0.008	0.008
3	0.004	0.002	0.020
4	-0.005	-0.014	0.015
5	0.002	0.016	0.007
6	0.003	-0.016	-0.009
7	0.009	0.015	0.011
Sd	0.019	0.021	0.019
Promedio	0.004	0.004	0.010
LDM	0.061	0.075	0.070
LÍMITE DE DETECCIÓN = 0.07 ppb			

IV.2.-LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN ⁷

Límite de cuantificación es la concentración mas pequeña con la que pueden realizarse medidas cuantitativas.

Como límite inferior de las medidas cuantitativas se toma, en general, aquel que es igual a diez veces la desviación estándar cuando la concentración del analito es cero

($10 \times S_d$).En este punto, la desviación estándar relativa es del orden de un 10% y disminuye con rapidez cuando las concentraciones aumentan.

De los resultados, se calcula el límite de Cuantificación:

$$LC = 0.200\text{ppb}$$

Teniendo en cuenta el Límite de Cuantificación : 0.200ppb, se realizó la prueba de repetibilidad, por un periodo de tres días, tras lo cual se realizó un número determinado de lecturas, para posteriormente determinar la desviación estándar según el número de lecturas. Tabla IV.2

TABLA IV.2

REPETIBILIDAD EN EL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

CONCENTRACIÓN DEL ESTÁNDAR : 0.200ppb

DÍA Nº	NÚMERO DE LECTURAS ppb			PROMEDIOS ppb
1	0.205 0.202 0.202 0.195 0.208	0.187 0.204 0.208 0.218 0.200	0.214 0.204 0.189 0.215 0.206	0.204
2	0.195 0.205 0.198 0.202 0.208	0.197 0.185 0.192 0.207 0.208	0.198 0.210 0.189 0.199 0.205	0.200
3	0.192 0.202 0.205 0.204 0.202	0.207 0.209 0.192 0.201 0.198	0.198 0.214 0.188 0.189 0.206	0.200
4	0.198 0.192 0.204 0.212 0.202	0.209 0.192 0.189 0.192 0.210	0.215 0.217 0.218 0.202 0.204	0.204
5	0.199 0.204 0.202 0.195 0.201	0.204 0.209 0.203 0.204 0.209	0.199 0.205 0.208 0.200 0.224	0.204
6	0.207 0.202 0.195 0.206 0.203	0.207 0.209 0.198 0.204 0.209	0.189 0.215 0.207 0.214 0.217	0.205
7	0.203 0.205 0.201 0.205 0.198	0.214 0.198 0.207 0.198 0.187	0.217 0.199 0.208 0.201 0.214	0.204
8	0.204 0.207 0.198 0.203 0.205	0.206 0.210 0.198 0.215 0.203	0.207 0.215 0.217 0.214 0.208	0.207

DÍA N°	NÚMERO DE LECTURAS ppb			PROMEDIOS ppb
9	0.202 0.198 0.205 0.198 0.208	0.201 0.187 0.205 0.206 0.203	0.205 0.210 0.205 0.208 0.214	0.204
10	0.204 0.205 0.201 0.207 0.198	0.197 0.214 0.198 0.207 0.185	0.211 0.208 0.209 0.208 0.214	0.204
11	0.205 0.207 0.209 0.207 0.205	0.211 0.214 0.203 0.219 0.207	0.198 0.208 0.205 0.215 0.203	0.208
12	0.198 0.203 0.208 0.203 0.210	0.207 0.201 0.207 0.198 0.203	0.199 0.208 0.216 0.215 0.207	0.206
13	0.204 0.198 0.202 0.199 0.201	0.195 0.205 0.198 0.202 0.208	0.201 0.207 0.210 0.123 0.216	0.198
14	0.209 0.197 0.225 0.212 0.192	0.192 0.202 0.205 0.204 0.202	0.197 0.185 0.192 0.207 0.208	0.202
15	0.214 0.205 0.195 0.202 0.199	0.198 0.192 0.204 0.212 0.202	0.207 0.209 0.198 0.204 0.209	0.203

IV.4.- EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE UNA MUESTRA

Se tomó en consideración una muestra de agua de mar la cual se sometió a tratamiento para detectar arsénico.

Se obtuvo los siguientes datos. Tabla IV.4

TABLA IV.4

Nº DÍAS	Nº ENSAYOS	CONCENTRACIÓN DE MUESTRA ppb
1	1	1.909
	2	2.026
	3	2.045
	4	2.103
	5	2.095
	6	2.136
	7	2.119
	8	2.067
	9	2.168
	10	2.105
2	11	1.858
	12	1.766
	13	1.956
	14	2.006
	15	2.201
	16	2.258
	17	2.258
	18	2.215
	19	2.315
	20	2.278
3	21	2.147
	22	2.101
	23	2.033
	24	2.009
	25	2.107
	26	2.039
	27	2.044
	28	1.875
	29	2.100
	30	1.923

Número de mediciones (n)	:	30
Media	:	2.075
Desviación estándar (Sd)	:	0.1299
Factor de cobertura (k)	:	2
Nivel de confianza	:	95%
Intervalo de confianza	:	$2.075 \pm 2 \cdot 0.1299 / \sqrt{30}$
	:	2.075 ± 0.047

Del gráfico siguiente (Fig IV.5), se puede observar el intervalo de la concentración de la muestra, considerando la incertidumbre obtenida.

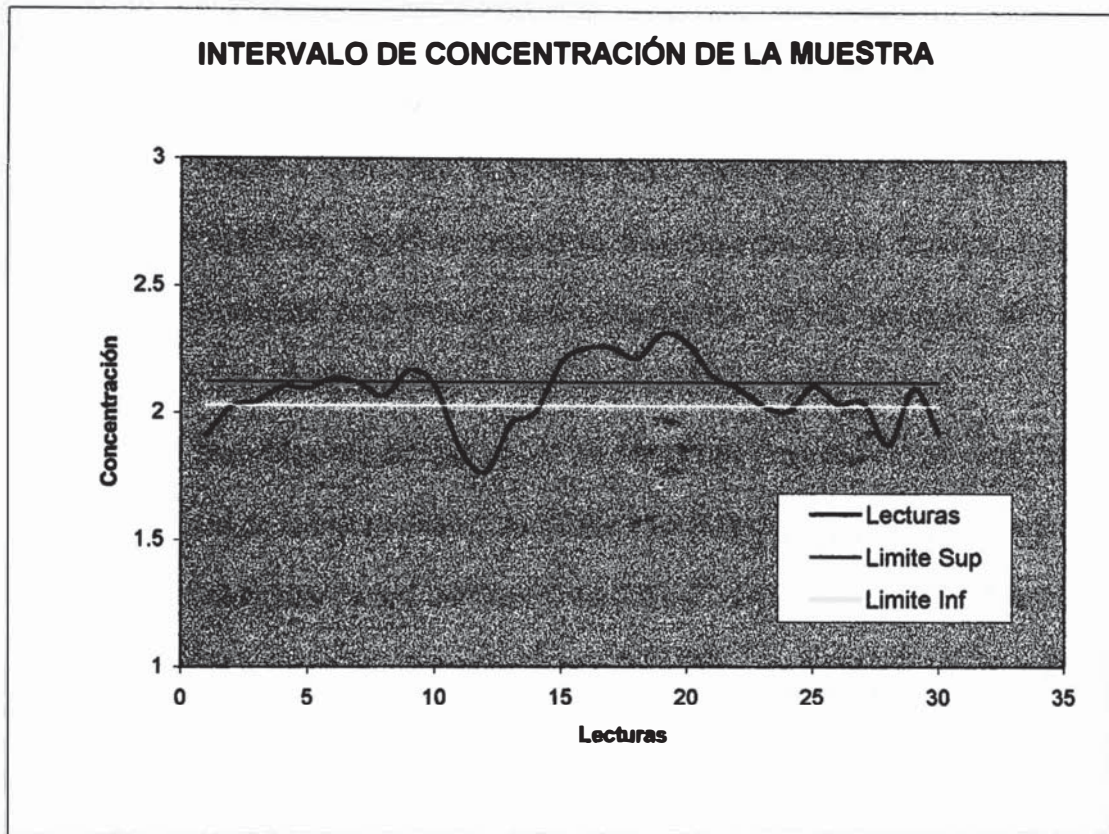


Fig. IV.5 Intervalo de concentración de la muestra

Según el gráfico se concluye que hay 17 de las 30 mediciones que no están incluidas dentro del intervalo de confianza, es decir 13 de las mediciones proporcionan una probabilidad del 95% de que la muestra se encuentre dentro del intervalo $2.028 - 2.122 >$

IV.5.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Analizando los resultados experimentales se obtienen los siguientes parámetros:

Límite de detección del Método	0.060ppb
Límite de Cuantificación del Método	0.200ppb
Incertidumbre del Límite de Cuantificación	0.001

En cuanto a la muestra, la concentración encontrada fue de (2.075 ± 0.047) ppb. Del cual 0.047 representa la incertidumbre de la muestra. Es decir la concentración de la muestra está comprendida en el intervalo de confianza $< 2.028 - 2.122 >$ ppb.

La incertidumbre del método de medición nos proporciona información valiosa acerca de la incertidumbre atribuible a un método en particular, mientras que la incertidumbre de una muestra es mucho más compleja porque involucra factores como: muestreo, tratamiento de muestra, condiciones ambientales, que contribuyen a una mayor incertidumbre.

En cuanto a los valores obtenidos de la concentración de la muestra son altamente reproducibles con un coeficiente de variación del 6.26%.

La concentración de arsénico en la muestra de agua de mar es de 2.075 ppb, valor que está dentro de los Límites Permisibles aceptados por La ley General de Aguas que establece un límite de 50 ppb para este tipo de aguas.

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

V.1 Al expresar el resultado de una medición, es necesario proporcionar alguna indicación cuantitativa de la calidad del resultado, de tal manera que se pueda apreciar su confiabilidad. Es decir la importancia de evaluar la incertidumbre es que los resultados de las mediciones pueden ser comparados con valores referenciales dados en una especificación o norma.

V.2 La estimación de la incertidumbre les permitirá a los laboratorios de ensayo asegurar la confiabilidad de sus resultados, asimismo los hacen competentes con los demás laboratorios.

Actualmente la mayoría de laboratorios de ensayos que requieren acreditarse con la Norma Técnica Peruana ISO/IEC 17025, están obligados a evaluar la incertidumbre de al menos el 10% de los métodos de ensayo para los cuales se va a acreditar.

V.3 La incertidumbre del resultado de una medición no es necesariamente una indicación de la certeza de que el resultado de la medición este cerca del valor verdadero del objeto medido; simplemente nos da un gran número de valores dispersos alrededor del resultado y que con diversos grados de credibilidad pueden atribuirse al mismo.

VI.- BIBLIOGRAFÍA

VI.- BIBLIOGRAFÍA

- 1 EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Laboratory of the Government Chemist, London 1995. Second Edition
- 2 Guía para estimar la Incertidumbre de la Medición, Centro Nacional de Metrología CENAM, Wolfgang A. Schmid, Rubens J. Lazos Martinez, Mexico 2000
- 3 Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición, INDECOPI Servicio Nacional de Metrología
- 4 Lineamientos sobre la incertidumbre de la medición para laboratorios de ensayo. Comisión de reglamentos técnicos y comerciales – Area de Calidad INDECOPI. Enero 2002
- 5 Norma Técnica Peruana ISO 5725 – 1 : 1999 , Exactitud (Veracidad y Precisión) de los Métodos y Resultados de Medición. Parte 1 : Principios y definiciones Generales, 1º Edición
- 6 Norma Técnica Peruana ISO/ IEC 17025 : 2001 Requisitos Generales para la competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración.
- 7 Skoog / Leary , Análisis Instrumental Cuarta Edición. Editorial McGraw Hill, 1994
- 8 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 th Edition, 1998.
- 9 Uncertainty of measurement in analytical chemistry, Centro de investigación y desarrollo en Física, Buenos Aires Argentina.

VII.- ANEXOS

ANEXO 1

REACTIVOS

Método de ensayo : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
20th Edition, 1998 Parte 3114B

- Agua destilada
 - Reactivo Borohidruro de sodio : disolver 8 gr de NaBH_4 en 200ml de NaOH 0.1N. Preparar diariamente
 - Solución prereductora Ioduro de Sodio : disolver 50 gr de NaI en 500ml de agua destilada. Preparar diariamente. Alternativamente usar un equivalente de KI.
 - Acido sulfúrico 2.5N: adicionar 35 ml de $\text{H}_2\text{S O}_4$ a 400ml de agua destilada fría y diluir a 500 ml.
 - Persulfato de potasio 5 % : disolver 25 gr de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en agua y diluir a 500 ml.
 - Solución estándar de Arsénico 1000 mg/l
- Se recomienda la compra de la solución estándar certificada de As 1000 mg/l

ANEXO 2
STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF
WATER AND WASTEWATER

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

3114 ARSENIC AND SELENIUM BY HYDRIDE GENERATION/ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*(1)

3114 A. Introduction

For general introductory material on atomic absorption spectrometric methods, see Section 3111A.

Two methods are presented in this section: A manual method and a continuous-flow method especially recommended for selenium. Continuous-flow automated systems are preferable to manual hydride generators because the effect of sudden hydrogen generation on light-path transparency is removed and any blank response from contamination of the HCl reagent by the elements being determined is incorporated into the background base line.

3114 B. Manual Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric Method

1. General Discussion

a. Principle: This method is applicable to the determination of arsenic and selenium by conversion to their hydrides by sodium borohydride reagent and transport into an atomic absorption atomizer.

Arsenous acid and selenous acid, the As(III) and Se(IV) oxidation states of arsenic and selenium, respectively, are instantaneously converted by sodium borohydride reagent in acid solution to their volatile hydrides. The hydrides are purged continuously by argon or nitrogen into a quartz cell heated electrically or by the flame of an atomic absorption spectrometer and converted to the gas-phase atoms. The sodium borohydride reducing agent, by rapid generation of the elemental hydrides in an appropriate reaction cell, minimizes dilution of the hydrides by the carrier gas and provides rapid, sensitive determinations of arsenic and selenium.

CAUTION: *Arsenic and selenium and their hydrides are toxic. Handle with care.*

At room temperature and solution pH values of 1 or less, arsenic acid, the As(V) oxidation state of arsenic, is reduced relatively slowly by sodium borohydride to As(III), which is then instantaneously converted to arsine. The arsine atomic absorption peaks commonly are decreased by one-fourth to one-third for As(V) when compared to As(III). Determination of total arsenic requires that all inorganic arsenic compounds be in the As(III) state. Organic and inorganic forms of arsenic are first oxidized to As(V) by acid digestion. The As(V) then is quantitatively reduced to As(III) with sodium or potassium iodide before reaction with sodium borohydride.

Selenic acid, the Se(VI) oxidation state of selenium, is not measurably reduced by sodium borohydride. To determine total selenium by atomic absorption and sodium borohydride, first

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

reduce Se(VI) formed during the acid digestion procedure to Se(IV), being careful to prevent reoxidation by chlorine. Efficiency of reduction depends on temperature, reduction time, and HCl concentration. For 4*N* HCl, heat 1 h at 100°C. For 6*N* HCl, boiling for 10 min is sufficient.¹⁻³ Alternatively, autoclave samples in sealed containers at 121°C for 1 h. NOTE: Autoclaving in sealed containers may result in incomplete reduction, apparently due to the buildup of chlorine gas. To obtain equal instrument responses for reduced Se(VI) and Se(IV) solutions of equal concentrations, manipulate HCl concentration and heating time. For further details, see Section 3500-Se.

b. Equipment selection:

Certain atomic absorption atomizers and hydride reaction cells are available commercially for use with the sodium borohydride reagent. A functional manual system that can be constructed in the laboratory is presented in Figure 3114:1. Irrespective of the hydride reaction cell-atomizer system selected, it must meet the following quality-control considerations: (a) it must provide a precise and reproducible standard curve between 0 and 20 µg As or Se/L and an instrumental detection limit between 0.1 and 0.5 µg As or Se/L; (b) when carried through the entire procedure, oxidation state couples [As(III) - As(V) or Se(IV) - Se(VI)] must cause equal instrument response; and (c) sample digestion must yield 80% or greater recovery of added cacodylic acid (dimethyl arsinic acid) and 90% or greater recovery of added As(III), As(V), Se(VI), or Se(IV).

Quartz atomization cells provide for the most sensitive arsenic and selenium hydride determinations. The quartz cell can be heated electrically or by an air-acetylene flame in an atomic absorption unit.

c. Digestion techniques: Waters and wastewaters may contain varying amounts of organic arsenic compounds and inorganic compounds of As(III), As(V), Se(IV), and Se(VI). To measure total arsenic and selenium in these samples requires sample digestion to solubilize particulate forms and oxidize reduced forms of arsenic and selenium and to convert any organic compounds to inorganic ones. Organic selenium compounds rarely have been demonstrated in water. It is left to the experienced analyst's judgment whether sample digestion is required.

Various alternative digestion procedures are provided in ¶s 4c and 4d below. Consider sulfuric-nitric-perchloric acid digestion (¶ 4c) or sulfuric-nitric acid digestion (Section 3030F) as providing a measure of total recoverable arsenic rather than total arsenic because they do not completely convert certain organic arsenic compounds to As(V). The sulfuric-nitric-perchloric acid digestion effectively destroys organics and most particulates in untreated wastewaters or solid samples, but does not convert all organic arsenicals to As(V). The potassium persulfate digestion (¶ 4d) is effective for converting organic arsenic and selenium compounds to As(V) and Se(VI) in potable and surface waters and in most wastewaters.⁴

The HCl-autoclave reduction of Se(VI) described above and in ¶ 4j is an effective digestion procedure for total inorganic selenium; however, it has not been found effective for converting benzene substituted selenium compounds to inorganic selenium. In all cases,

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

verify the effectiveness of digestion methods by carrying samples with known additions of organic As or Se(IV) through the entire procedure.

d. Interferences: Interferences are minimized because the As and Se hydrides are removed from the solution containing most potential interfering substances. Slight response variations occur when acid matrices are varied. Control these variations by treating standards and samples in the same manner. Low concentrations of noble metals (approximately 100 µg/L of Ag, Au, Pt, Pd, etc.), concentrations of copper, lead, and nickel at or greater than 1 mg/L, and concentrations between 0.1 and 1 mg/L of hydride-forming elements (Bi, Sb, Sn, and Te) may suppress the response of As and Se hydrides. Interference by transition metals depends strongly on HCl concentration. Interferences are less pronounced at 4 to 6*N* HCl than at lower concentrations.⁵ The presence of As or Se in each other's matrices can cause similar suppression. Reduced nitrogen oxides resulting from HNO₃ digestion and nitrite also can suppress instrumental response for both elements. Large concentrations of iodide interfere with the Se determination by reducing Se to its elemental form. Do not use any glassware for determining Se that has been used for iodide reduction of As(V).

To prevent chlorine gas produced in the reduction of Se(VI) to Se(IV) from reoxidizing the Se(IV), generate the hydride within a few hours of the reduction steps or purge the chlorine from the samples by sparging.⁶

Interferences depend on system design and defy quantitative description because of their synergistic effects. Certain waters and wastewaters can contain interferences in sufficient concentration to suppress absorption responses of As and Se. For representative samples in a given laboratory and for initial analyses of unknown wastewaters, add appropriate inorganic forms of As or Se to digested sample portions and measure recovery. If average recoveries are less than 90%, consider using alternative analytical procedures.

e. Detection limit and optimum concentration range: For both arsenic and selenium, analyzed by aspiration into a nitrogen-hydrogen flame after reduction, the method detection limit is 2 µg/L or lower and the optimum concentration range 2 to 20 µg/L.

2. Apparatus

a. Atomic absorption spectrometer equipped with air-acetylene flame and quartz cell with mounting bracket or an electrically heated quartz cell, As and Se electrodeless discharge lamps with power supply, background correction at measurement wavelengths, and appropriate strip-chart recorder. A good-quality 10-mV recorder with high sensitivity and a fast response time is needed.

b. Atomizer: Use one of the following:

1) *Cylindrical quartz cell*, 10 to 20 cm long, bracket-mountable above air-acetylene burner.

2) *Cylindrical quartz cell*, 10 to 20 cm long, electrically heated by external nichrome wire to 800 to 900°C.⁷

3) *Cylindrical quartz cell* with internal fuel rich hydrogen-oxygen (air) flame.⁸

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

The sensitivity of quartz cells deteriorates over several months of use. Sensitivity sometimes may be restored by treatment with 40% HF. CAUTION: *HF is extremely corrosive. Avoid all contact with exposed skin. Handle with care.*

c. Reaction cell for producing As or Se hydrides: See Figure 3114:1 for an example of a manual, laboratory-made system. A commercially available system is acceptable if it utilizes liquid sodium borohydride reagents; accepts samples digested in accordance with ¶s 4c, d, and e; accepts 4 to 6N HCl; and is efficiently and precisely stirred by the purging gas and/or a magnetic stirrer.

d. Eye dropper or syringe capable of delivering 0.5 to 3.0 mL sodium borohydride reagent. Exact and reproducible addition is required so that production of hydrogen gas does not vary significantly between determinations.

e. Vent: See Section 3111A.6j.

3. Reagents

a. Sodium borohydride reagent: Dissolve 8 g NaBH₄ in 200 mL 0.1N NaOH. Prepare fresh daily.

b. Sodium iodide prereductant solution: Dissolve 50 g NaI in 500 mL water. Prepare fresh daily. Alternatively use an equivalent KI solution.

c. Sulfuric acid, 18N.

d. Sulfuric acid, 2.5N: Cautiously add 35 mL conc H₂SO₄ to about 400 mL water, let cool, and adjust volume to 500 mL.

e. Potassium persulfate, 5% solution: Dissolve 25 g K₂S₂O₈ in water and dilute to 500 mL. Store in glass and refrigerate. Prepare weekly.

f. Nitric acid, HNO₃, conc.

g. Perchloric acid, HClO₄, conc.

h. Hydrochloric acid, HCl, conc.

i. Argon (or nitrogen), commercial grade.

j. Arsenic(III) solutions:

1) *Stock As(III) solution:* Dissolve 1.320 g arsenic trioxide, As₂O₃, in water containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As(III).

2) *Intermediate As(III) solution:* Dilute 10 mL stock As solution to 1000 mL with water containing 5 mL conc HCl; 1.00 mL = 10.0 µg As(III).

3) *Standard As(III) solution:* Dilute 10 mL intermediate As(III) solution to 1000 mL with water containing the same concentration of acid used for sample preservation (2 to 5 mL conc HNO₃); 1.00 mL = 0.100 µg As(III). Prepare diluted solutions daily.

k. Arsenic(V) solutions:

1) *Stock As(V) solution:* Dissolve 1.534 g arsenic pentoxide, As₂O₅, in distilled water

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As(V).

2) *Intermediate As(V) solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 10.0 µg As(V).

3) *Standard As(V) solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 0.100 µg As(V).

l. Organic arsenic solutions:

1) *Stock organic arsenic solution*: Dissolve 1.842 g dimethylarsinic acid (cacodylic acid), $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$, in water containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As. [NOTE: Check purity of cacodylic acid reagent against an intermediate arsenic standard (50 to 100 mg As/L) using flame atomic absorption.]

2) *Intermediate organic arsenic solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 10.0 µg As.

3) *Standard organic arsenic solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 0.100 µg As.

m. Selenium(IV) solutions:

1) *Stock Se(IV) solution*: Dissolve 2.190 g sodium selenite, Na_2SeO_3 , in water containing 10 mL HCl and dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg Se(IV).

2) *Intermediate Se(IV) solution*: Dilute 10 mL stock Se(IV) to 1000 mL with water containing 10 mL conc HCl; 1.00 mL = 10.0 µg Se(IV).

3) *Standard Se(IV) solution*: Dilute 10 mL intermediate Se(IV) solution to 1000 mL with water containing the same concentration of acid used for sample preservation (2 to 5 mL conc HNO_3). Prepare solution daily when checking the equivalency of instrument response for Se(IV) and Se(VI); 1.00 mL = 0.100 µg Se(IV).

n. Selenium(VI) solutions:

1) *Stock Se(VI) solution*: Dissolve 2.393 g sodium selenate, Na_2SeO_4 , in water containing 10 mL conc HNO_3 . Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg Se(VI).

2) *Intermediate Se(VI) solution*: Prepare as for Se(IV) above; 1.00 mL = 10.0 µg Se(VI).

3) *Standard Se(VI) solution*: Prepare as for Se(IV) above; 1.00 mL = 0.100 µg Se(VI).

4. Procedure

a. Apparatus setup: Either see Figure 3114:1 or follow manufacturer's instructions. Connect inlet of reaction cell with auxiliary purging gas controlled by flow meter. If a drying cell between the reaction cell and atomizer is necessary, use only anhydrous CaCl_2 but not CaSO_4 because it may retain SeH_2 . Before using the hydride generation/analysis system, optimize operating parameters. Align quartz atomizers for maximum absorbance. Aspirate a blank until memory effects are removed. Establish purging gas flow, concentration and rate of addition of sodium borohydride reagent, solution volume, and stirring rate for optimum instrument response for the chemical species to be analyzed. Optimize quartz cell temperature. If sodium borohydride reagent is added too quickly, rapid evolution of hydrogen will unbalance the system. If the volume of solution being purged is too large, the absorption

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

signal will be decreased. Recommended wavelengths are 193.7 and 196.0 nm for As and Se, respectively.

b. Instrument calibration standards: Transfer 0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00, and 20.00 mL standard solutions of As(III) or Se(IV) to 100-mL volumetric flasks and bring to volume with water containing the same acid concentration used for sample preservation (commonly 2 to 5 mL conc HNO_3/L). This yields blank and standard solutions of 0, 1, 2, 5, 10, 15, and 20 μg As or Se/L. Prepare fresh daily. In all cases, standards must be carried through the same digestion protocol as the samples to monitor digestion effectiveness.

c. Preparation of samples and standards for total recoverable arsenic and selenium: Use digestion procedure described in 3030F for samples and standards. Alternatively, add 50 mL sample, As(III), or Se(IV) standard to 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask. Add 7 mL 18N H_2SO_4 and 5 mL conc HNO_3 . Add a small boiling chip or glass beads if necessary. Evaporate to SO_3 fumes. Maintain oxidizing conditions at all times by adding small amounts of HNO_3 to prevent solution from darkening. Maintain an excess of HNO_3 until all organic matter is destroyed. Complete digestion usually is indicated by a light-colored solution. Cool slightly, add 25 mL water and 1 mL conc HClO_4 and again evaporate to SO_3 fumes to expel oxides of nitrogen. CAUTION: See Section 3030H for cautions on use of HClO_4 . Monitor effectiveness of either digestion procedure used by adding 5 mL of standard organic arsenic solution or 5 mL of a standard selenium solution to a 50-mL sample and measuring recovery, carrying standards and the sample with known addition through entire procedure. To report total recoverable arsenic as total arsenic, average recoveries of cacodylic acid must exceed 80%. After final evaporation of SO_3 fumes, dilute to 50 mL for arsenic measurements or to 30 mL for selenium measurements. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

d. Preparation of samples and standards for total arsenic and selenium: Add 50 mL undigested sample or standard to a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask. Add 1 mL 2.5N H_2SO_4 and 5 mL 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Boil gently on a pre-heated hot plate for approximately 30 to 40 min or until a final volume of 10 mL is reached. Do not let sample go to dryness. Alternatively heat in an autoclave at 121°C for 1 h in capped containers. After manual digestion, dilute to 50 mL for subsequent arsenic measurements and to 30 mL for selenium measurements. Monitor effectiveness of digestion by measuring recovery of As or Se as above. If poor recovery of arsenic added as cacodylic acid is obtained, reanalyze using double the amount of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

e. Determination of arsenic with sodium borohydride: To 50 mL digested standard or

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

sample in a 200-mL Berzelius beaker (see Figure 3114:1) add 5 mL conc HCl and mix. Add 5 mL NaI prereductant solution, mix, and wait at least 30 min. (NOTE: The NaI reagent has not been found necessary for certain hydride reaction cell designs if a 20 to 30% loss in instrument sensitivity is not important and variables of solution acid conditions, temperatures, and volumes for production of As(V) and arsine can be controlled strictly. Such control requires an automated delivery system; see Section 3114C.)

Attach one Berzelius beaker at a time to the rubber stopper containing the gas dispersion tube for the purging gas, the sodium borohydride reagent inlet, and the outlet to the quartz cell. Turn on strip-chart recorder and wait until the base line is established by the purging gas and all air is expelled from the reaction cell. Add 0.5 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the base line, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Periodically compare standard As(III) and As(V) curves for response consistency. Check for presence of chemical interferences that suppress instrument response for arsine by treating a digested sample with 10 µg/L As(III) or As(V) as appropriate. Average recoveries should be not less than 90%.

f. Determination of selenium with sodium borohydride: To 30 mL digested standard or sample in a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask, add 15 mL conc HCl and mix. Heat for a predetermined period at 90 to 100°C. Alternatively autoclave at 121°C in capped containers for 60 min, or heat for a predetermined time in open test tubes using a 90 to 100°C hot water bath or an aluminum block digester. Check effectiveness of the selected heating time by demonstrating equal instrument responses for calibration curves prepared either from standard Se(IV) or from Se(VI) solutions. Effective heat exposure for converting Se(VI) to Se(IV), with no loss of Se(IV), ranges between 5 and 60 min when open beakers or test tubes are used. Establish a heating time for effective conversion and apply this time to all samples and standards. Do not digest standard Se(IV) and Se(VI) solutions used for this check of equivalency. After prereduction of Se(VI) to Se(IV), attach Berzelius beakers, one at a time, to the purge apparatus. For each, turn on the strip-chart recorder and wait until the base line is established. Add 0.50 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the base line, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Check for presence of chemical interferences that suppress selenium hydride instrument response by treating a digested sample with 10 µg Se (IV)/L. Average recoveries should be not less than 90%.

5. Calculation

Construct a standard curve by plotting peak heights or areas of standards versus concentration of standards. Measure peak heights or areas of samples and read concentrations from curve. If sample was diluted (or concentrated) before sample digestion, apply an appropriate factor. On instruments so equipped, read concentrations directly after standard calibration.

6. Precision and Bias

Single-laboratory, single-operator data were collected for As(III) and organic arsenic by

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

both manual and automated methods, and for the manual determination of selenium. Recovery values (%) from seven replicates are given below:

Method	As(III)	Org As	Se(IV)	Se(VI)
Manual with digestion	91.8	87.3	—	—
Manual without digestion	109.4	19.4	100.6	110.8
Automated with digestion	99.8	98.4	—	—
Automated without digestion	92.5	10.4	—	—

7. References

1. VIJAN, P.N. & D. LEUNG. 1980. Reduction of chemical interference and speciation studies in the hydride generation-atomic absorption method for selenium. *Anal. Chim. Acta* 120:141.
2. VOTH-BEACH, L.M. & D.E. SHRADER. 1985. Reduction of interferences in the determination of arsenic and selenium by hydride generation. *Spectroscopy* 1:60.
3. JULSHAMN, K., O. RINGDAL, K.-E. SLINNING & O.R. BRAEKKAN. 1982. Optimization of the determination of selenium in marine samples by atomic absorption spectrometry: Comparison of a flameless graphite furnace atomic absorption system with a hydride generation atomic absorption system. *Spectrochim. Acta*. 37B:473.
4. NYGAARD, D.D. & J.H. LOWRY. 1982. Sample digestion procedures for simultaneous determination of arsenic, antimony, and selenium by inductively coupled argon plasma emission spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.* 54:803.
5. WELZ, B. & M. MELCHER. 1984. Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry. Part 1. Influence of cobalt, copper, iron and nickel on selenium determination. *Analyst* 109:569.
6. KRIVAN, V., K. PETRICK, B. WELZ & M. MELCHER. 1985. Radiotracer error-diagnostic investigation of selenium determination by hydride-generation atomic absorption spectrometry involving treatment with hydrogen peroxide and hydrochloric acid. *Anal. Chem.* 57:1703.
7. CHU, R.C., G.P. BARRON & P.A.W. BAUMGARNER. 1972. Arsenic determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique. *Anal. Chem.* 44: 1476.
8. SIEMER, D.D., P. KOTEEL & V. JARIWALA. 1976. Optimization of arsine generation in atomic absorption arsenic determinations. *Anal. Chem.* 48:836.

8. Bibliography

FERNANDEZ, F.J. & D.C. MANNING. 1971. The determination of arsenic at submicrogram levels by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter* 10:86.

ANEXO 3

NORMA TÉCNICA PERUANA ISO/IEC 17025

La Norma Técnica Peruana ISO/IEC17025 establece que “ Los Laboratorios de Ensayos tendrán y aplicaran procedimientos para estimar la medida de la incertidumbre ”

El conocimiento asociado a la incertidumbre con una medida permite al analista:

Asegurar la confiabilidad de los resultados

Comparar los resultados medidos de distintas fuentes

Determinar la confianza que se puede establecer en alguna decisión basada en el resultado.

Asegurar la idoneidad para el propósito de los resultados.

La Norma dice que los Laboratorios de Ensayo al menos deben identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, y debe asegurar que la forma de reportar el resultado no de la impresión equivocada de la incertidumbre.

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 limites estrechos sobre los cuales se basan las decisiones a cerca de la conformidad de una especificación.

Se adjunta la Norma Técnica.



COMISION DE REGLAMENTOS TECNICOS Y COMERCIALES

NORMA TECNICA PERUANA

NORMA TÉCNICA
PERUANA

NTP-ISO/IEC 17025
2001

Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales - INDECOPI
Calle de La Prosa 138, San Borja (Lima 41) Apartado 145

Lima-Perú

REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACION

GENERAL REQUIREMENTS FOR THE COMPETENCE OF TESTING AND CALIBRATION
LABORATORIES

(EQV. ISO/IEC 17205:1999 GENERAL REQUIREMENTS FOR THE COMPETENCE OF TESTING
AND CALIBRATION LABORATORIES)

2001-02-15
1ª Edición

ÍNDICE

página

	ÍNDICE	
	PREFACIO	ii
	INTRODUCCION	v
1.	CAMPO DE APLICACION	
2.	REFERENCIAS NORMATIVAS	2
3.	DEFINICIONES	3
4.	REQUISITOS DE GESTIÓN	3
4.1	Organización	3
4.2	Sistema de la calidad	5
4.3	Control de documentos	6
4.4	Revisión de solicitudes, ofertas y contratos	8
4.5	Subcontratación de ensayos y calibraciones	10
4.6	Compra de servicios y suministros	11
4.7	Servicio al cliente	11
4.8	Quejas	12
4.9	Control del trabajo de ensayo y/o calibración no conformes	12
4.10	Acción correctiva	13
4.11	Acción preventiva	14
4.12	Control de Registros	15
4.13	Auditorias internas	16
4.14	Revisiones por la dirección	17

PREFACIO

A. RESEÑA HISTÓRICA

A.1 La presente Norma Técnica Peruana fue elaborada por el Comité Técnico de Normalización de Gestión y Aseguramiento de la Calidad, mediante el Sistema I ó de Adopción, durante los meses de abril y julio de 2000, utilizó como antecedente la Norma Técnica del ISO/IEC 17025:1999 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

A.2 El Comité Técnico de Normalización de Gestión y Aseguramiento de la Calidad, presentó a la Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales – CRT, con fecha 2000-08-02, el NTP-ISO/IEC 17025:2000, para su revisión y aprobación; siendo sometido a la etapa de Discusión Pública el 2001-01-15. No habiéndose presentado ninguna observación, fue oficializado como Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025:2001 REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN, 1ª Edición el 08 de marzo del 2001.

A.3 La NTP-ISO/IEC 17025:2001 reemplaza a la GP-ISO/IEC 25:1993. Esta NTP-ISO/IEC 17025:2001 es una adopción de la norma ISO/IEC 17025:1999 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. La presente Norma Técnica Peruana presenta cambios editoriales referidos principalmente a terminología empleada propia del idioma español y ha sido estructurada de acuerdo a las Guías Peruanas GP 001:1995 y GP 002:1995.

B. INSTITUCIONES QUE PARTICIPARON EN LA ELABORACIÓN DE LA NORMA TÉCNICA PERUANA

Secretaría	INDECOPI
Presidente	Erasmus Zorrilla Trisano
Secretario	César Rivasplata Lino Montes
ENTIDAD	REPRESENTANTE
COLEGIO DE INGENIEROS DEL PERÚ (CI?)	Luisa Ulloa Reyna

5.	REQUISITOS TÉCNICOS	18
5.1	Generalidades.	18
5.2	Personal	18
5.3	Instalaciones y condiciones ambientales	20
5.4	Métodos de ensayo y calibración y método de validación de métodos	21
5.5	Equipos	26
5.6	Trazabilidad de la medición	29
5.7	Muestreo	32
5.8	Manipulación de los objetos de ensayo y calibración	33
5.9	Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y calibración	34
5.10	Informe de resultados	37
ANEXOS		
A	REFERENCIA CRUZADA A LA ISO 9001:1994 E ISO 9002:1994	45
B	LINEAMIENTOS PARA ESTABLECER APLICACIONES EN CAMPOS ESPECÍFICOS	46
C	BIBLIOGRAFÍA	48

QUALITAS DEL PERÚ	Carmen Rosa López Vidal Liliana Consuelo Pérez Alvistur
QUALITY ASSURANCE SERVICIOS (QAS)	Guillermo Zevallos Dávila Silvana Soledad Morikone
PROMPEX	Juan Carlos Ríos Alejandra Díaz
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERU	José Carlos Flores María Luisa Méndez
UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA (UNALM)	Francisco Delgado de la Flor Elena Gil Merino César Pizardi Diaz
UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS (UNMSM)	Manuel García Pantigozo Juan Manuel Rivera Poma
UNIVERSIDAD SAN MARTÍN DE PORRES (USMP)	José Antonio Chang Manuel Salizar Acosta
INASSA	Juana Hidalgo de Cueva Lupe Ognio de Muscari Marco Montalvo Cabrejos
LA MOLINA CALIDAD TOTAL LABORATORIOS	Moisés Suárez Alvites Oscar Valdizán Aste Marco Palma Chambilla
SGS DEL PERU	Julia Canchucaja Ruíz Marisol Rosenberg Llanos
SIMA ELECTRÓNICA	Jorge Vásquez Navarro Gladys Proaño
ETALON	Edwin Flores Vasquez Jacobó Gutarra Alvarez
FONCODES	Miguel Remigio Mangualú Carmen Tealio Dulanto
CONSULTOR	Sandra Méndez Senisse
CONSULTOR	Fredky Flores Barrios

CONSULTOR

Guadalupe Olaguibel Goñi

CONSULTOR

Cecilia Nieto Aravena

CONSULTOR

Kaiser Petzoldt Ríos

CONSULTOR

Fernando Espinoza

CONSULTOR

Jorge Barreto Sánchez

CONSULTOR

Sandra Miranda Salas

---0000000---

INTRODUCCIÓN

Esta Norma Técnica Peruana ha sido producida como resultado de una amplia experiencia en la implementación de la Guía Peruana GP-ISO/IEC 25:1993 y en la EN 45001 las cuales son ahora reemplazadas. Este contiene todos los requisitos que los laboratorios de ensayo y calibración tienen que reunir si es que ellos desean demostrar que operan un sistema de la calidad, que son técnicamente competentes y que son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

Los organismos de acreditación que reconocen la Competencia Técnica de laboratorios de ensayo y calibración deberían utilizar esta Norma Técnica Peruana como base para la acreditación de laboratorios. La cláusula 4 especifica los requisitos para una sólida gestión. La cláusula 5 especifica los requisitos para la Competencia Técnica de los ensayos y/o calibraciones que el laboratorio realiza.

El crecimiento en la utilización de sistemas de la calidad generalmente ha incrementado la necesidad de asegurar que los laboratorios, que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios, puedan operar un sistema de la calidad conforme con la NTP-ISO 9001 o NTP 9002 al igual que con esta Norma Técnica Peruana. Por lo tanto, se ha tenido cuidado en incorporar todos aquellos requisitos de la NTP-ISO 9001 e NTP-ISO 9002 que sean relevantes al alcance de los servicios de ensayo y calibración que están cubiertos por el sistema de la calidad del laboratorio.

Los laboratorios de ensayo y calibración que cumplan con esta Norma Técnica Peruana, operarán, por lo tanto, en conformidad con la NTP-ISO 9001 o NTP-ISO 9002.

La certificación ISO 9001 e ISO 9002 no demuestra, por si sola, la Competencia Técnica del laboratorio para producir datos y resultados técnicamente válidos.

La aceptación de los resultados de calibración y ensayo entre países debería ser facilitada si los laboratorios cumplen con esta Norma Técnica Peruana, y si es que estos obtienen la acreditación de organismos que hayan concertado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes en otros países utilizando esta Norma Técnica Peruana.

La utilización de esta Norma Técnica Peruana facilitará la cooperación entre laboratorios y otras entidades y ayudará en el intercambio de información y experiencia, así como en la armonización de normas y procedimientos.

REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Esta Norma Técnica Peruana especifica los requisitos generales para Competencia Técnica para realizar ensayos y/o calibraciones incluyendo muestreo. Cubre el ensayo y calibración realizados utilizando métodos normalizados, métodos normalizados y métodos desarrollados por el laboratorio.

1.2 Esta Norma Técnica Peruana es aplicable a todas las organizaciones que realizan ensayos y/o calibraciones. Estas incluyen, por ejemplo, laboratorios de primera, segunda y tercera parte y laboratorios donde el ensayo y/o calibración forma parte de la inspección y certificación de productos.

1.3 Esta Norma Técnica Peruana es aplicable a todos los laboratorios independientemente del número de personas o de la extensión del alcance de actividades de ensayo y/o calibración. Cuando un laboratorio no realiza una o más de las actividades cubiertas por esta Norma Técnica Peruana, tales como el muestreo y el diseño / desarrollo de métodos nuevos, los requisitos de aquellas cláusulas no se aplican.

1.4 Las notas que se dan proporcionan la aclaración del texto, ejemplos de orientación. No contienen requisitos y no forman una parte integral de esta Norma Técnica Peruana.

1.5 Esta Norma Técnica Peruana es para ser utilizada por los laboratorios en el desarrollo de sus sistemas de la calidad, administrativos y técnicos que dirigen sus operaciones. También puede ser utilizada por los clientes del laboratorio, autoridades reguladoras y organismos de acreditación para confirmar o reconocer la Competencia Técnica de los laboratorios.

1.6 Esta Norma Técnica no cubre el cumplimiento con los requisitos legales y de seguridad en las actividades de los laboratorios

1.7 Si los laboratorios de ensayo y calibración cumplen con los requisitos de esta Norma Técnica Peruana, operaran con un sistema de la calidad para sus actividades de ensayo y calibración que también reúne los requisitos de la NTP-ISO 9001 cuando estén involucrados en el diseño/desarrollo de métodos nuevos y/o desarrollan programas de ensayo combinando métodos de ensayo y calibración normalizados y no normalizados y con la NTP-ISO 9002 cuando ellos utilizan solamente métodos normalizados. El anexo A proporciona referencias cruzadas entre esta Norma Técnica Peruana y la NTP-ISO 9001 y NTP-ISO 9002. El PNTP-ISO 17025 cubre varios requisitos de competencia técnica que no están cubiertos por la NTP-ISO 9001 y NTP-ISO 9002.

NOTAS:

Puede ser necesario explicar o interpretar ciertos requisitos de esta Norma Técnica Peruana para asegurar que los requisitos se aplican en una manera consistente. En el Anexo B se dan orientaciones para establecer aplicaciones en campos específicos, especialmente para organismos de acreditación (Véase el apartado 4.1.3 de la Guía ISO/IEC 58:1993).

2. Si un laboratorio desea la acreditación para una parte o, para todas sus actividades de calibración o ensayo, éste debería seleccionar un organismo de acreditación que opere de acuerdo con la Guía ISO/IEC 58.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Técnica Peruana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda Norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos en base a ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones recientes de las normas citadas seguidamente. El Organismo Peruano de Normalización posee la información de las Normas Técnicas Peruanas en vigencia en todo momento.

2.1	Normas Técnicas Peruanas	
2.1.1	NTP-ISO 9001:1995	Sistemas de la Calidad – Modelo para aseguramiento de la calidad en diseño, desarrollo, producción, instalación y servicio posventa.
2.1.2	NTP-ISO 9002:1995	Sistemas de la Calidad – Modelo para aseguramiento de la calidad en producción, instalación y servicio posventa.
2.2	Otros	
2.2.1	GP-ISO/IEC 2	Términos generales y definiciones referente a normalización y actividades relacionadas
2.2.2	VIM	Vocabulario Internacional de términos generales y básicos en Metrología.

NOTAS:

1 En la bibliografía se provee adicionalmente las normas, guías, etc. relacionadas a los términos incluidos en esta Norma Técnica Peruana.

2 Se debería considerar que cuando esta Norma Técnica Peruana estaba siendo adoptada se anticipaba que las revisiones de la ISO 9001 e ISO 9002 serían publicadas a fines del año 2000 como una sola Norma ISO 9001:2000. Este ya no es el caso.

3. DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Técnica Peruana, se aplican los términos y definiciones pertinentes de la GP-ISO/IEC 2 y VIM.

NOTA: La NTP-ISO 9002 provee definiciones generales relacionadas a la calidad, mientras que la GP-ISO/IEC 2 provee definiciones específicamente relacionadas a la normalización, certificación y acreditación de laboratorios. Cuando se dan definiciones diferentes en estas publicaciones, se prefieren las definiciones de la GP-ISO/IEC 2 del VIM.

4. REQUISITOS DE GESTIÓN

4.1 Organización

4.1.1 El laboratorio o la organización de la cual forma parte debe ser una entidad que pueda ser considerada legalmente constituida.

4.1.2 Es responsabilidad del laboratorio realizar las actividades de ensayo y calibración de tal forma que cumpla los requisitos de esta Norma Técnica Peruana y satisfaga las necesidades del cliente, los entes reguladores u organizaciones que provean reconocimiento.

4.1.3 El Sistema de gestión del laboratorio debe cubrir el trabajo realizado en las instalaciones permanentes del laboratorio, en lugares fuera de éstas o en instalaciones móviles o temporalmente asociadas.

4.1.4 Si el laboratorio es parte de una organización que realiza otras actividades que no sean ensayos y/o calibraciones, debe definir las responsabilidades del personal clave en la organización que tiene una implicancia o influencia sobre las actividades de ensayo y/o calibración del laboratorio, a fin de identificar potenciales conflictos de interés.

NOTAS:

1 Cuando un laboratorio es parte de una organización más grande, las disposiciones organizativas deberían ser tales que los departamentos que tienen conflictos de intereses, tales como producción, mercadeo o finanzas no influyan adversamente en el cumplimiento del laboratorio con los requisitos de esta Norma Técnica Peruana.

2 Si el laboratorio desea ser reconocido como un laboratorio de tercera parte, éste debería ser capaz de demostrar que es imparcial y que su personal está libre de cualquier presión comercial, financiera o de otro tipo que pudiera influir sobre su juicio técnico. El laboratorio de ensayo o

calibración de tercera parte no debería involucrarse en actividades que pudieran poner en peligro la confianza en su independencia de juicio e integridad con relación a sus actividades de ensayo o calibración.

4.1.5 El laboratorio debe:

- a) tener personal técnico y directivo con la autoridad y recursos necesarios para realizar sus tareas y para identificar la ocurrencia de desviaciones del sistema de la calidad o de los procedimientos para ejecutar los ensayos y/o calibraciones y, para iniciar acciones para prevenir o minimizar tales desviaciones (Véase también 5.2);
- b) tener disposiciones para asegurar que sus directivos y personal estén libres de cualquier presión comercial, financiera interna y externa indebida y de otras presiones que pudieran afectar adversamente la calidad de su trabajo;
- c) tener políticas y procedimientos para asegurar la protección de la información confidencial y derechos de propiedad de sus clientes, incluyendo procedimientos para proteger el almacenamiento y la transmisión electrónica de los resultados;
- d) tener políticas y procedimientos para evitar el involucrarse en cualquier actividad que disminuiría la confianza en su competencia técnica, imparcialidad, juicio o integridad operacional;
- e) definir la estructura de la organización y de gestión del laboratorio, su ubicación en cualquier organización matriz y las relaciones entre la gestión de la calidad, las operaciones técnicas y los servicios de apoyo;
- f) especificar la responsabilidad, autoridad e interrelaciones de todo el personal que dirige, ejecuta o verifica el trabajo que afecta la calidad de los ensayos y/o calibraciones;
- g) proporcionar adecuada supervisión al personal que realiza ensayos y calibraciones, incluyendo al personal en entrenamiento, a través de personas familiarizadas con los métodos y procedimientos, el propósito de cada ensayo y/o calibración y con la evaluación de los resultados del ensayo o calibración;

- h) tener una gerencia técnica que tenga la responsabilidad total de las operaciones técnicas y de la provisión de los recursos necesarios para asegurar la calidad requerida de las operaciones del laboratorio;
- i) nombrar a un miembro del personal directivo como gerente de la calidad (o como se denomine) quien, independientemente de otras tareas y responsabilidades, debe tener definida la responsabilidad y autoridad para asegurar que el sistema de la calidad sea implementado y mantenido en todo momento. El gerente de la calidad debe tener acceso directo al más alto nivel de la gerencia en el cual se tomen las decisiones sobre la política o recursos del laboratorio;
- j) nombrar suplentes para el personal directivo clave (Véase nota).

NOTA: Un miembro del personal puede tener más de una función y puede no ser práctico nombrar suplentes para cada función.

4.2 Sistema de la calidad

4.2.1 El laboratorio debe establecer, implementar y mantener un sistema de la calidad apropiado al alcance de sus actividades. El laboratorio debe documentar sus políticas, sistemas, programas, procedimientos e instrucciones en la extensión necesaria para asegurar la calidad de los resultados del ensayo y/o calibración. La documentación del sistema debe ser comunicada a, ser entendida por, estar disponible para y ser implementada por el personal apropiado.

4.2.2 Las políticas y objetivos del sistema de la calidad del laboratorio deben estar definidos en un manual de la calidad (o como se le denomine). Los objetivos generales deben estar documentados en una declaración de la política de la calidad. La declaración de la política de la calidad debe ser emitida bajo la autoridad del máximo ejecutivo. Esta debe incluir al menos lo siguiente:

- a) el compromiso de la dirección del laboratorio para las buenas prácticas profesionales y hacia la calidad de su servicio de ensayo y calibración en proveer servicios a sus clientes;
- b) la declaración de la dirección del nivel de servicio del laboratorio;

- c) los objetivos del sistema de la calidad;
- d) un requerimiento para que todo el personal involucrado con las actividades de ensayo y calibración dentro del laboratorio se familiarice con la documentación de la calidad e implemente las políticas y procedimientos en su labor; y
- e) el compromiso de la dirección del laboratorio para cumplir esta Norma Técnica Peruana.

NOTA: La declaración de la política de la calidad debería ser concisa y puede incluir el requisito de que los ensayos y/o calibraciones siempre se deben realizar de acuerdo con los métodos declarados y con los requisitos del cliente. Cuando el laboratorio de ensayo y/o calibración es parte de una organización mayor, algunos elementos de la política de la calidad pueden estar en otros documentos.

4.2.3 El manual de la calidad debe incluir o hacer referencia a los procedimientos de apoyo incluyendo los procedimientos técnicos. Debe esquematizar la estructura de la documentación utilizada en el sistema de la calidad.

4.2.4 En el manual de la calidad deben estar definidos los roles y responsabilidades de la gerencia técnica y del gerente de la calidad incluyendo su responsabilidad para asegurar su cumplimiento con esta Norma Técnica Peruana.

4.3 Control de documentos

4.3.1 Generalidades

El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para controlar todos los documentos que forman parte de su sistema de la calidad (generados internamente o provenientes de fuentes externas), tales como reglamentos, normas, otros documentos normativos, métodos para el ensayo y/o calibración, así como dibujos, software, especificaciones, instrucciones y manuales.

NOTAS:

En este contexto "documento" podría ser declaraciones de la política, procedimientos, especificaciones, tablas de calibración, gráficos, libros de texto, carteles, avisos, memorandos, software, dibujos, planes, etc. Estos pueden estar en diversos medios, ya sean copias en papel o electrónicas y pueden ser digitales, análogos, fotográficos o escritos.

2 El control de los datos relacionados al ensayo y calibración es cubierto en 5.4.7. El control de los registros es cubierto en 4.12.

4.3.2 Aprobación y emisión de documentos

4.3.2.1 Todos los documentos emitidos para el personal en el laboratorio como parte del sistema de la calidad, previo a su emisión, deben ser revisados y aprobados para su utilización por personal autorizado. Se debe establecer una lista maestra, o un procedimiento equivalente para el control de la documentación, que identifique el estado de revisión y distribución de documentos en el sistema de la calidad, la cual debe estar disponible para prevenir el uso de documentos no válidos y/u obsoletos.

4.3.2.2 El (los) procedimiento(s) adoptados deben asegurar que:

- a) las ediciones autorizadas de documentos apropiados estén disponibles en todos los lugares donde se desarrollen las operaciones esenciales para el funcionamiento efectivo del laboratorio;
- b) los documentos sean revisados periódicamente y, cuando sea necesario, modificados para asegurar la continua conveniencia y cumplimiento con los requisitos aplicables;
- c) los documentos no válidos u obsoletos sean rápidamente retirados de todos los puntos de emisión o uso, o de otro modo se evite su uso no previsto;
- d) los documentos obsoletos que se retengan ya sea con propósitos legales o de conservación para conocimiento, sean marcados adecuadamente.

4.3.2.3 Los documentos del sistema de la calidad generados por el laboratorio deben ser identificados en forma única. Esta identificación debe incluir la fecha de emisión y/o

NORMA TÉCNICA PERUANA

identificación de la revisión, la numeración de las páginas, el número total de páginas o una marca que indique el final del documento, y la(s) autoridad(es) para la emisión.

4.3.3 Cambios en los documentos

4.3.3.1 Los cambios en los documentos deben ser revisados y aprobados por la misma función que realizó la revisión original a menos que se decida específicamente de otra manera. El personal designado debe tener acceso a la información preliminar pertinente en base a la cual fundamente su revisión y aprobación.

4.3.3.2 Cuando sea factible, debe identificarse en la documentación o en anexos apropiados el texto modificado o incluido.

4.3.3.3 Si el sistema de control de los documentos del laboratorio permite la corrección a mano de los documentos, mientras quede pendiente la redacción de los documentos, deben definirse los procedimientos y autoridades para tales correcciones. Las correcciones deben estar marcadas, firmadas y fechadas claramente. Un documento revisado debe volverse a emitir formalmente tan pronto como sea factible.

4.3.3.4 Deben establecerse procedimientos para describir como hacer y controlar cambios en los documentos mantenidos en sistemas computarizados.

4.4 Revisión de solicitudes, ofertas y contratos

4.4.1 El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la revisión de solicitudes, ofertas y contratos. Las políticas y procedimientos para estas revisiones que conduzcan a un contrato de ensayo y/o calibración deben asegurar que:

- a) se definan, documenten y comprendan adecuadamente los requisitos incluyendo los métodos a ser utilizados (Véase 5.4.2);
- b) el laboratorio tenga la capacidad y recursos para cumplir los requisitos,

- c) se seleccione el método de ensayo y/o calibración apropiado, capaz de cumplir los requisitos de los clientes (Véase 5.4.2);

Debe resolverse cualquier diferencia entre la solicitud u oferta y el contrato antes de comenzar el trabajo. Cada contrato debe ser aceptable tanto para el laboratorio como para el cliente.

NOTAS:

Debería realizarse la revisión de la solicitud, oferta y contrato en una forma práctica y eficiente, considerando aspectos del efecto financiero, legal y la programación del tiempo. Para clientes internos la revisión de la solicitud, oferta y contrato puede ser realizada de manera simplificada.

2 La revisión de la capacidad debería establecer que el laboratorio posee los recursos físicos, de personal y de información necesarios, y que el personal del laboratorio tiene las habilidades y experiencia necesarias para la realización de los ensayos y/o calibraciones respectivas. La revisión puede también incluir los resultados de participaciones anteriores en comparaciones interlaboratorios o ensayos de aptitud y/o corridas de ensayos de prueba o programas de calibración utilizando muestras o productos de valor conocido a fin de determinar la incertidumbre de la medición, límites de detección, límites de confianza, etc.

3 Un contrato puede ser cualquier acuerdo verbal o escrito para proveer al cliente los servicios de ensayo y/o calibración.

4.4.2 Deben mantenerse registros de las revisiones incluyendo cualquier cambio significativo. Además deben mantenerse los registros de las deliberaciones pertinentes con un cliente relacionadas con los requisitos de este o los resultados del trabajo durante el periodo de ejecución del contrato.

NOTA: Para la revisión de tareas de rutina y otras tareas simples, se consideran adecuadas la fecha y la identificación (por ejemplo las iniciales) de la persona responsable en el laboratorio de la ejecución del trabajo contratado. Para tareas de rutina repetitivas, es necesario que la revisión se realice sólo en la etapa inicial o en la concesión del contrato para trabajos de rutina en marcha realizados bajo un acuerdo general con el cliente, dado que los requisitos del cliente permanecen invariables. Se debería mantener un registro más amplio para las tareas de ensayo y/o calibración nuevas, complejas o avanzadas.

4.4.3 La revisión también debe cubrir cualquier trabajo subcontratado por el laboratorio.

NORMA TÉCNICA PERUANA

4.4.4 El cliente debe ser informado de cualquier desviación del contrato.

4.4.5 Si un contrato necesita ser corregido después de iniciado el trabajo, debe repetirse el mismo proceso de revisión del contrato y comunicar cualquier corrección al personal involucrado.

4.5 Subcontratación de ensayos y calibraciones

4.5.1 Cuando un laboratorio subcontrata trabajos ya sea por razones imprevistas (por ejemplo carga de trabajo, necesidad de mayor experiencia o incapacidad temporal) o programadas (por ejemplo a través de subcontratación permanente, o acuerdos de agencias o franquicias), este trabajo debe ser encargado a un subcontratista competente. Un subcontratista competente es aquel que, por ejemplo, cumple con esta Norma Técnica Peruana para el trabajo respectivo.

4.5.2 El laboratorio debe informar al cliente del acuerdo de subcontratación por escrito y, cuando sea apropiado, obtener la aprobación del cliente, de preferencia por escrito.

4.5.3 El laboratorio es responsable ante su cliente por el trabajo que realiza el subcontratista, excepto en los casos donde el cliente o una autoridad regulatoria especifique al subcontratista que se encargará del trabajo.

4.5.4 El laboratorio debe mantener un registro de todos los subcontratistas que utiliza para los ensayos y/o calibraciones y un registro de las evidencias del cumplimiento por parte del subcontratista de esta Norma Técnica Peruana para el trabajo respectivo.

4.6 Compra de servicios y suministros

4.6.1 El laboratorio debe tener una política y procedimiento(s) para la selección y compra de servicios y suministros que utiliza los cuales afectan la calidad de los ensayos y/o calibraciones. Deben existir procedimientos para la compra, recepción y

almacenamiento de reactivos y materiales consumibles de laboratorio, pertinentes para los ensayos y calibraciones.

4.6.2 El laboratorio debe asegurar que los suministros, reactivos y materiales consumibles comprados que afectan a la calidad de los ensayos y/o calibraciones no sean utilizados hasta que hayan sido inspeccionados o, de otra manera, verificado su cumplimiento con especificaciones normalizadas o requisitos definidos en los métodos de ensayo y/o calibraciones. Estos servicios y suministros utilizados deben cumplir con requisitos especificados. Deben mantenerse registros de las acciones tomadas para verificar el cumplimiento.

4.6.3 Los documentos de compra de los productos que afectan la calidad de los resultados del laboratorio deben contener datos que describan los servicios y suministros solicitados. La información técnica de estos documentos de compra deben ser revisados y aprobados antes de su envío.

NOTA: La descripción puede incluir el tipo, clase, grado, identificación precisa, especificaciones, dibujos, instrucciones de inspección, otros datos técnicos que incluyan la aprobación de los resultados del ensayo, la calidad requerida y la norma del sistema de la calidad con la que fueron elaborados.

4.6.4 El laboratorio debe evaluar a los proveedores de servicios, suministros o materiales consumibles críticos los cuales afecten la calidad de los ensayos y calibraciones, y debe mantener registros de estas evaluaciones y tener una lista de aquellos proveedores aprobados.

4.7 Servicio al cliente

El laboratorio debe brindar asistencia a sus clientes o sus representantes para clarificar la solicitud del cliente y para monitorear el desempeño del laboratorio con relación al trabajo realizado, asegurando que el laboratorio mantenga la confidencialidad a otros clientes.

NOTAS:

Tal asistencia puede incluir:

- a) proveer al cliente o a su representante acceso razonable a las áreas pertinentes del laboratorio para observar los ensayos y/o calibraciones realizados para el cliente;

b) la preparación, embalaje y despacho de los objetos de ensayo y/o calibración que necesite el cliente para propósitos de verificación.

2 Los clientes valoran el mantenimiento de una buena comunicación, recomendaciones y orientaciones en asuntos técnicos, así como opiniones e interpretaciones basadas en los resultados. Debería mantenerse contacto con el cliente durante todo el trabajo, especialmente en el caso de trabajos extensos. El laboratorio debería informar al cliente sobre cualquier demora o desviaciones mayores en la ejecución de los ensayos y/o calibraciones.

3 Se incentiva a los laboratorios a obtener retroalimentación, tanto positiva como negativa, de sus clientes (por ejemplo encuestas a los clientes). La retroalimentación debería ser utilizada para mejorar el sistema de la calidad, actividades de ensayo y calibración y el servicio al cliente.

4.8 Quejas

El laboratorio debe tener una política y procedimiento para la resolución de quejas recibidas de sus clientes o de otras partes. Debe mantenerse registro de todas las quejas, de las investigaciones y acciones correctivas tomadas por el laboratorio (Véase también 4.10).

4.9 Control del trabajo de ensayo y/o calibración no conforme

4.9.1 El laboratorio debe tener una política y procedimientos que deben ser aplicados cuando cualquier aspecto de su trabajo de ensayo y/o calibración, o los resultados de este trabajo, no estén conformes con sus propios procedimientos o con los requisitos acordados con el cliente. La política y procedimientos deben asegurar que:

- a) se designen las responsabilidades y autoridades para el tratamiento del trabajo no conforme, se definan y se tomen las acciones (incluyendo, cuando sea necesario, la paralización del trabajo y la retención de los informes de ensayo y certificados de calibración) cuando se identifique un trabajo no conforme;
- b) se realice una evaluación de la significancia del trabajo no conforme,
- c) se tomen inmediatamente las acciones correctivas, junto con cualquier decisión acerca de la aceptación del trabajo no conforme;

- d) cuando sea necesario, se notifique al cliente y se recupere el trabajo no conforme.
- e) se defina la responsabilidad para autorizar la reanudación del trabajo.

NOTA: La identificación del trabajo no conforme, o problemas con el sistema de la calidad o con las actividades de ensayo y/o calibración puede ocurrir en varios puntos del sistema de la calidad y operaciones técnicas. Ejemplos: quejas de los clientes, control de calidad, calibración de instrumentos, verificación de materiales consumibles, observaciones o supervisión del personal, verificación de informes de ensayo y certificados de calibración, revisiones por la dirección y auditorías internas o externas.

4.9.2 Cuando la evaluación indique que el trabajo no conforme podría volver a producirse o que exista duda sobre el cumplimiento de las operaciones del laboratorio con sus políticas y procedimientos, deben seguirse puntualmente los procedimientos de acciones correctivas dados en 4.10.

4.10 Acción correctiva

4.10.1 Generalidades

El laboratorio debe establecer una política y procedimiento y debe designar los responsables apropiados para implementar las acciones correctivas cuando se hayan identificado trabajos no conformes o desviaciones de las políticas y procedimientos en el sistema de la calidad o en las operaciones técnicas.

NOTA: Un problema con el sistema de la calidad o con las operaciones técnicas del laboratorio se puede identificar a través de una variedad de actividades, tales como en el control de trabajo no conforme, auditorías internas o externas, revisiones por la dirección, retroalimentación de los clientes o de las observaciones del personal.

4.10.2 Análisis de causas

El procedimiento para la acción correctiva debe comenzar con una investigación para determinar la(s) causa(s) raíz del problema.

NORMA TÉCNICA PERUANA

NOTA: El análisis de causas es la clave y algunas veces la parte más difícil en el procedimiento acción correctiva. A menudo la causa raíz no es obvia y por lo tanto se requiere del análisis cuidadoso de todas las causas potenciales de los problemas. Las causas potenciales podrían incluir requisitos de los clientes, muestras, especificaciones de la muestra, métodos y procedimientos, habilidad y entrenamiento del personal, materiales consumibles, o el equipo y su calibración.

4.10.3 Selección e implementación de acciones correctivas

Cuando sea necesaria una acción correctiva, el laboratorio debe identificar las potenciales acciones correctivas. El laboratorio debe seleccionar e implementar la(s) acción(es) que tienen mayor probabilidad de eliminar el problema y de prevenir que éste vuelva a ocurrir.

Las acciones correctivas deben ser del grado apropiado a la magnitud y el riesgo del problema.

El laboratorio debe documentar e implementar cualquier cambio requerido resultante de investigaciones de las acciones correctivas.

4.10.4 Monitoreo de acciones correctivas

El laboratorio debe monitorear los resultados para asegurar que las acciones correctivas tomadas han sido efectivas.

4.10.5 Auditorías adicionales

El laboratorio debe asegurar que, cuando la identificación de no conformidades o desviaciones conduzcan a dudas sobre el cumplimiento del laboratorio con sus políticas o procedimientos propios o sobre su cumplimiento con esta Norma Técnica Peruana, áreas de actividad apropiadas sean auditadas lo antes posible de acuerdo con la cláusula 4.13.

NOTA: Las auditorías adicionales a menudo siguen a la implementación de las acciones correctivas para confirmar su efectividad. Tales auditorías adicionales deberían ser necesarias solamente cuando se identifique un asunto serio o riesgo para el negocio.

4.11 Acción preventiva

4.11.1 Deben identificarse las necesidades de mejora y fuentes potenciales de no conformidad, ya sean técnicas o relacionadas al sistema de la calidad. Si se requiere una acción preventiva, se deben desarrollar, implementar y monitorear planes de acción para reducir la probabilidad de ocurrencia de tales no conformidades y para aprovechar las oportunidades de mejora.

4.11.2 Los procedimientos para las acciones preventivas deben incluir el inicio de tales acciones y la aplicación de controles para asegurar que estas sean efectivas.

NOTAS:

La acción preventiva es un proceso pro-activo para identificar oportunidades de mejora, antes que una reacción para la identificación de problemas o quejas.

2 Además de la revisión de los procedimientos operacionales, la acción preventiva podría involucrar el análisis de datos, incluyendo el análisis de tendencia y riesgo así como resultados de ensayos de aptitud.

4.12 Control de Registros

4.12.1 Generalidades

4.12.1.1 El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la identificación, recolección, elaboración de un índice, acceso, archivo, almacenamiento, mantenimiento y disposición de registros técnicos y de la calidad. Los registros de la calidad deben incluir informes de auditorías internas y revisiones por la dirección así como registros de acciones correctivas y preventivas.

4.12.1.2 Todos los registros deben ser legibles y deben ser almacenados y conservados en tal forma tal que sean fácilmente recuperables en instalaciones que provean un ambiente adecuado para prevenir el daño o deterioro y pérdida. Debe establecerse el tiempo de conservación de los registros.

NOTA: Los registros pueden estar en cualquier medio, tales como copias en papel o medios electrónicos.

4.12.1.3 Todos los registros deben ser mantenidos de manera segura y confidencial.

4.12.1.4 El laboratorio debe tener procedimientos para proteger y tener copias de seguridad de los registros almacenados electrónicamente así como para prevenir el acceso o corrección no autorizada de estos registros.

4.12.2 Registros técnicos

4.12.2.1 El laboratorio debe mantener por un período definido las observaciones originales, datos derivados y la información suficiente para establecer un seguimiento en la auditoría, registros de calibración, registros del personal y una copia de cada informe de ensayo o certificado de calibración emitido. Los registros para cada ensayo o calibración deben contener información suficiente para facilitar, si es posible, la identificación de los factores que afectan la incertidumbre y que permitan que el ensayo o calibración sea repetido bajo condiciones similares a las originales como sea posible. Los registros deben incluir la identidad del personal responsable del muestreo, ejecución de cada ensayo y/o calibración y verificación de los resultados.

NOTAS:

En ciertos campos puede ser imposible o no ser práctico mantener registros de todas las observaciones originales.

2 Los registros técnicos son acumulaciones de datos (Véase 5.4.7) e información, los cuales resultan de la ejecución de ensayos y/o calibraciones y que indican si se han logrado los parámetros de proceso o de calidad especificados. Ellos pueden incluir formatos, contratos, hojas de trabajo, libros de trabajo, hojas de verificación, apuntes de trabajo, gráficos de control, informes de ensayo y certificados de calibración externos e internos así como notas, papeles y retroalimentación de los clientes.

4.12.2.2 Las observaciones, datos y cálculos deben ser registrados en el momento en que se realizan y deben identificar la tarea específica que los generó.

4.12.2.3 Cuando se cometan errores en los registros debe tacharse cada error; no se deben borrar, hacer ilegibles o eliminar, y el valor correcto debe ser anotado al costado. Todas estas alteraciones a los registros deben estar firmadas o se deben colocar las iniciales de la persona que hace la corrección. Deben tomarse medidas similares para el caso de datos almacenados electrónicamente para evitar la pérdida o cambio de los datos originales.

4.13 Auditorías internas

4.13.1 El laboratorio debe realizar periódicamente, de acuerdo con un programa preestablecido y un procedimiento, auditorías internas de sus actividades para verificar que sus operaciones continúan cumpliendo con los requisitos del sistema de la calidad y con esta Norma Técnica Peruana. El programa de auditoría interna debe cubrir todos los elementos del sistema de la calidad, incluyendo las actividades de ensayo y/o calibración. Es responsabilidad del gerente de la calidad planificar y organizar las auditorías de acuerdo al programa y cuando la dirección lo requiera. Tales auditorías deben ser realizadas por personal calificado y entrenado, quienes siempre que los recursos lo permitan, sean independientes de la actividad a ser auditada.

NOTA: El ciclo de la auditoría interna normalmente debería ser completado en un año.

4.13.2 Cuando los hallazgos de la auditoría generen dudas acerca de la efectividad de las operaciones o si los resultados de la calibración o ensayo no son correctos o válidos, el laboratorio debe tomar acciones correctivas oportunamente y notificar por escrito a los clientes, si las investigaciones demuestran que los resultados del laboratorio pueden haber sido afectados.

4.13.3 Debe registrarse el área auditada, los hallazgos y las acciones correctivas que surjan de ellos.

4.13.4 Las actividades de auditoría de seguimiento deben verificar y registrar la implementación y efectividad de la acción correctiva tomada.

4.14 Revisiones por la dirección

4.14.1 La dirección del laboratorio con responsabilidad ejecutiva debe realizar, periódicamente y de acuerdo con un programa predeterminado y un procedimiento, una revisión del sistema de la calidad y de las actividades de calibración y/o ensayo del laboratorio, para asegurar su continua adecuación y efectividad así como para introducir los cambios o mejoras necesarios. La revisión debe incluir:

- la adecuación de las políticas y procedimientos;
- los informes del personal directivo y supervisor;
- los resultados de las auditorías internas;
- acciones preventivas y correctivas;
- evaluaciones por organismos externos;
- los resultados de las comparaciones interlaboratorio o ensayos de aptitud (pruebas de eficacia);
- cambios en el volumen y tipo de trabajo;
- retroalimentación de los clientes;
- quejas;
- otros factores relevantes, tales como actividades de control de calidad, recursos y entrenamiento del personal.

NOTAS:

- 1 Un período típico para realizar una revisión por la dirección es una vez cada 12 meses.
- 2 Los resultados deberían ser un aporte al sistema de planificación del laboratorio y deberían incluir las metas, objetivos y planes de acción para el siguiente año.
- 3 Una revisión por la dirección considera asuntos relacionados a reuniones regulares de la dirección.

4.14.2 Deben registrarse los hallazgos de las revisiones por la dirección y las acciones que surjan de éstas. La dirección debe asegurar que estas acciones sean ejecutadas dentro de un período de tiempo apropiado y acordado.

5. REQUISITOS TÉCNICOS

5.1 Generalidades

5.1.1 Muchos factores determinan si los ensayos y/o calibraciones realizados por un laboratorio son correctos y confiables. Estos factores incluyen contribuciones de:

- factores humanos (5.2);
- instalaciones y condiciones ambientales (5.3);
- métodos de ensayo y calibración así como validación de métodos (5.4);
- equipos (5.5);
- trazabilidad de la medición (5.6);
- muestreo (5.7);
- manipulación de objetos a ensayar y calibrar (5.8)

5.1.2 La extensión en la que los factores contribuyen a la incertidumbre total de la medición difiere considerablemente entre (tipos de) ensayo y entre (tipos de) calibraciones. El laboratorio debe tomar en cuenta estos factores al desarrollar los métodos y procedimientos de ensayo y calibración, en el entrenamiento y calificación del personal y, en la selección y calibración del equipo que utiliza.

5.2 Personal

5.2.1 La dirección del laboratorio debe asegurar la competencia técnica de todos los que operan equipos específicos, realizan ensayos y/o calibraciones, evalúan los resultados y firman los informes de ensayo y certificados de calibración. Debe brindarse la supervisión apropiada cuando se utilice personal que esté bajo entrenamiento. El personal que realice tareas específicas debe estar calificado sobre la base de una apropiada educación, entrenamiento, experiencia y/o habilidad demostrada según se requiera.

NORMA TÉCNICA PERUANA

NOTAS:

1 En algunas áreas técnicas (por ejemplo, ensayos no destructivos) se puede requerir que el personal que ejecuta ciertas tareas posea certificación de personal. El laboratorio es responsable del cumplimiento de los requisitos de la certificación del personal específico. Los requisitos para la certificación del personal pueden ser regulatorios, estar incluidos en las normas para el campo técnico específico o ser requeridos por el cliente.

2 El personal responsable de las opiniones e interpretación que se incluyan en el informe de ensayo, de manera adicional a las calificaciones apropiadas, entrenamiento, experiencia y conocimiento adecuado del ensayo que realiza, debería tener lo siguiente:

conocimiento pertinente de la tecnología utilizada para la fabricación de los objetos, materiales, productos, etc. ensayados, o la forma en que son utilizados o su intención de uso, y de los defectos o daños que pudieran ocurrir durante el servicio;
conocimiento de los requisitos generales expresados en la legislación y normas; y
un entendimiento del significado de las desviaciones encontradas con relación al uso normal de los objetos, materiales, productos, etc. En cuestión.

5.2.2 La dirección del laboratorio debe formular las metas con respecto a la educación, entrenamiento y habilidades del personal del laboratorio. El laboratorio debe tener una política y procedimientos para identificar las necesidades de entrenamiento y para brindar entrenamiento al personal. El programa de entrenamiento debe ser pertinente a las tareas presentes y anticipadas del laboratorio.

5.2.3 El laboratorio debe utilizar personal empleado o contratado eventualmente. Cuando se utilice personal contratado, personal técnico adicional y personal de apoyo clave, el laboratorio debe asegurar que tal personal sea competente y supervisado así como que trabaje de acuerdo con el sistema de la calidad del laboratorio.

5.2.4 El laboratorio debe mantener actualizada la descripción de cargos para el personal directivo, técnico y personal de apoyo clave involucrado en los ensayos y/o calibraciones.

NOTA: La descripción de cargos puede definirse en varias formas. Debería definirse, como mínimo, lo siguiente:

las responsabilidades con relación a la ejecución de ensayos y/o calibraciones;
las responsabilidades con relación a la planificación de ensayos y/o calibraciones y evaluación de resultados;
las responsabilidades para emitir opiniones e interpretaciones;
las responsabilidades con respecto a la modificación de métodos, desarrollo y validación de métodos nuevos;

la pericia y experiencia requerida;
calificaciones y programas de entrenamiento
tareas de gestión.

5.2.5 La dirección debe autorizar personal específico para realizar tipos particulares de muestreo, ensayos y/o calibraciones particulares, emitir informes de ensayos y certificados de calibración, dar opiniones e interpretaciones y manejar tipos particulares de equipos. El laboratorio debe mantener registros pertinentes de la(s) autorización(es), de la competencia técnica, calificaciones educativas y profesionales, entrenamiento, habilidades y experiencia de todo el personal técnico, incluyendo el personal contratado. Esta información debe estar fácilmente disponible y debe incluir la fecha en la cual se confirmó la autorización y/o la competencia técnica.

5.3 Instalaciones y condiciones ambientales

5.3.1 Las instalaciones del laboratorio para el ensayo y/o calibración, que incluyan pero no se limiten a fuentes de energía, alumbrado y condiciones ambientales, deben ser tales que faciliten la correcta ejecución de los ensayos y/o calibraciones.

El laboratorio debe asegurar que las condiciones ambientales no invaliden los resultados o afecten negativamente a la calidad requerida de cualquier medición. Debe prestarse particular atención cuando el muestreo y ensayos y/o calibraciones se realicen en otros lugares que no sean las instalaciones permanentes del laboratorio. Debe documentarse los requerimientos técnicos para las instalaciones y condiciones ambientales que puedan afectar los resultados de ensayos y calibraciones.

5.3.2 El laboratorio debe monitorear, controlar y registrar las condiciones ambientales como lo requieran las especificaciones, métodos y procedimientos pertinentes o donde estos influyan en la calidad de los resultados. Debe prestarse atención, por ejemplo, a la esterilidad biológica, polvo, interferencia electromagnética, radiación, humedad, suministro eléctrico, temperatura, y a los niveles de sonido y vibración, según sea apropiado a las actividades técnicas concernientes. Debe detenerse la ejecución de ensayos y calibraciones cuando las condiciones ambientales pongan en riesgo los resultados de los ensayos y/o calibraciones.

NORMA TÉCNICA PERUANA

12

5.3.3 Debe haber una separación efectiva entre las áreas vecinas en las cuales se realizan actividades incompatibles. Debe tomarse las medidas para prevenir contaminación-cruzada.

5.3.4 Debe controlarse el acceso y el uso de las áreas que afectan a la calidad de los ensayos y/o calibraciones. El laboratorio debe determinar el alcance del control, basándose en las circunstancias particulares.

5.3.5 Deben tomarse medidas para asegurar orden y limpieza en el laboratorio. Cuando sea necesario deben prepararse procedimientos especiales.

5.4 Métodos de ensayo y calibración y validación de métodos

5.4.1 Generalidades

El laboratorio debe utilizar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos y/o calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen muestreo, manipulación, transporte, almacenamiento y preparación de los objetos a ser ensayados y/o calibrados y, cuando sea apropiado, una estimación de la incertidumbre de la medición así como las técnicas estadísticas para el análisis de los datos de ensayo y/o calibración.

El laboratorio debe tener instrucciones para el uso y operación de todo el equipo pertinente y para la manipulación y preparación de los objetos para el ensayo y/o calibración, ambos, cuando la ausencia de tales instrucciones pudiera poner en riesgo los resultados de los ensayos y/o calibraciones. Las instrucciones, normas, manuales y datos de referencia pertinentes al trabajo del laboratorio debe mantenerse actualizados y estar fácilmente disponibles para el personal todas (Véase 4.3). Las desviaciones de los métodos de ensayo y calibración deben permitirse solamente si la desviación ha sido documentada, justificada técnicamente, autorizada y aceptada por el cliente.

NOTA: Las normas internacionales, regionales o nacionales, u otras especificaciones reconocidas que contengan información suficiente y concisa sobre cómo desarrollar los ensayos y/o calibraciones no necesitan ser complementadas o ser nuevamente escritas como procedimientos internos, si es que estas normas están escritas de forma que puedan ser utilizadas tal como están publicadas, por

personal operativo en un laboratorio. Puede ser necesario proveer documentación adicional para las etapas opcionales en el método o detalles adicionales.

5.4.2 Selección de métodos

El laboratorio debe utilizar métodos de ensayo y/o calibración, incluyendo métodos para el muestreo, los cuales satisfagan las necesidades del cliente y que sean apropiados para los ensayos y/o calibraciones que el laboratorio realiza. De preferencia deben ser usados métodos publicados en normas internacionales, regionales o nacionales. El laboratorio debe asegurar que utiliza la edición vigente de una norma a menos que no sea apropiado o posible hacerlo de esta manera. Cuando sea necesario, la norma debe complementarse con detalles adicionales para asegurar la aplicación consistente.

Cuando el cliente no especifique el método a utilizar, el laboratorio debe seleccionar los métodos apropiados publicados ya sea en normas internacionales, regionales o nacionales, por organizaciones técnicas reconocidas, en textos o revistas científicas pertinentes o como sea especificado por el fabricante del equipo. Los métodos desarrollados por el laboratorio o los métodos adoptados por el laboratorio pueden también ser utilizados si ellos son apropiados para el uso propuesto y si han sido validados. El cliente debe ser informado del método seleccionado. El laboratorio debe confirmar que puede operar apropiadamente los métodos normalizados antes de presentar los ensayos o calibraciones. Si el método normalizado cambia, debe repetirse la confirmación.

El laboratorio debe informar al cliente cuando el método propuesto por él es considerado inapropiado o desactualizado.

5.4.3 Métodos desarrollados por el laboratorio

La introducción de métodos de ensayo y calibración desarrollados por el laboratorio para su propio uso debe ser una actividad planificada y asignada a personal calificado y equipado con recursos adecuados.

Los planes deben ser actualizados a lo largo del desarrollo y debe asegurarse la comunicación efectiva entre todo el personal involucrado.

5.4.4 Métodos no normalizados

Cuando sea necesario emplear métodos no cubiertos por métodos normalizados, estos deben estar sujetos a acuerdos con el cliente y deben incluir una especificación clara de los requisitos del cliente y del propósito del ensayo y/o calibración. El método desarrollado debe haber sido validado apropiadamente antes de su utilización.

NOTA: Para los métodos nuevos de ensayo y/o calibración, los procedimientos deberían ser desarrollados antes de que los ensayos y/o calibraciones sean ejecutados y deberían contener por lo menos la siguiente información:

- a) identificación apropiada
- b) alcance,
- c) descripción del tipo de objeto a ser ensayado o calibrado;
- d) parámetros o cantidades y rango a ser determinados;
- e) aparatos y equipos, incluyendo los requerimientos técnicos para su ejecución,
- f) patrones de referencia y materiales de referencia requeridos;
- g) condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización necesario,
- h) descripción del procedimiento, incluyendo:
 - colocación de marcas de identificación, manipulación, transporte, almacenamiento y preparación de los objetos;
 - verificaciones a realizarse antes de comenzar el trabajo;
 - verificaciones de que el equipo este trabajando apropiadamente y, cuando se requiera, calibrar y ajustar el equipo antes de cada uso,
 - método de registro de observaciones y resultados;
 - cualquier medida de seguridad a ser observada;
- i) criterios y/o requisitos para la aprobación / rechazo;
- j) datos a ser registrados y el método de análisis y presentación
- k) incertidumbre o procedimiento para estimar la incertidumbre

5.4.5 Validación de métodos

5.4.5.1 La validación es la confirmación mediante examen y la provision de evidencia objetiva de que los requisitos particulares para un uso propuesto específico se cumplen.

5.4.5.2 El laboratorio debe validar los métodos no-normalizados, los métodos diseñados/developados por el laboratorio, los métodos normalizados utilizados fuera del alcance previsto, y las ampliaciones y modificaciones de métodos normalizados para

confirmar que los métodos son adecuados para el uso propuesto. La validación debe ser tan extensiva como sea necesaria para satisfacer las necesidades en la aplicación o en el campo de aplicación dado. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración de sí el método es adecuado para el uso propuesto.

NOTAS:

La validación puede incluir procedimientos para el muestreo, manipulación y transporte.

2 Las técnicas usadas para la determinación de la ejecución del método, debería ser uno o la combinación de lo siguiente:

- calibración usando patrones de referencia o materiales de referencia;
- comparación de resultados llevados a cabo con otros métodos;
- comparaciones interlaboratorios;
- evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado;
- evaluación de la incertidumbre de los resultados basados en el entendimiento científico de los principios teóricos del método y la experiencia práctica;

3 Cuando algunos cambios son hechos en los métodos no normalizados validados, la influencia de tales cambios debería ser documentada y, si es apropiado, debería llevarse a cabo una nueva validación

5.4.5.3 El rango y exactitud de los valores que se obtienen de los métodos validados (por ejemplo, la incertidumbre de los resultados, límite de detección, selectividad del método, linealidad, límite de repetibilidad y/o reproducibilidad, robustez frente a influencias externas y/o sensibilidad cruzada frente a interferencias de la matriz de la muestra/objeto de ensayo) así como la evaluación para el uso propuesto deben ser pertinentes a las necesidades de cliente.

NOTAS:

1 La validación incluye la especificación de los requisitos, determinación de las características de los métodos, una verificación de que los requisitos pueden ser cumplidos usando el método, y una declaración sobre la validez.

2 Como procedimiento del desarrollo de un método, la revisión regular debería llevarse a cabo para verificar que las necesidades del cliente aun se cumplen. Cualquier cambio en los requisitos que requieran modificaciones en el plan de desarrollo, debería ser aprobado y autorizado.

3 La validación es siempre un balance entre costos, riesgos y posibilidades técnicas. Existen muchos casos en los que el rango y la incertidumbre de los valores (por ejemplo: exactitud, límite de

NORMA TÉCNICA PERUANA

detección selectividad, linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, robustez y sensibilidad cruzada solo puede darse de manera simplificada debido a la falta de información

5.4.6 Estimación de la incertidumbre de la medición

5.4.6.1 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.

5.4.6.2 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 rigurosamente métricamente y estadísticamente válidos. En estos casos el laboratorio debe al menos intentar identificar todos los componentes de la incertidumbre y hacer una estimación razonable, y 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:

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 los resultados calculados, se considera que el laboratorio ha satisfecho esta cláusula al seguir el método de ensayo y las instrucciones para el reporte (Véase 5.10).

5.4.6.3 Cuando se estime la incertidumbre de las mediciones, todos los componentes de la incertidumbre que son importantes en la situación dada, deben tomados en cuenta usando métodos de análisis apropiados.

NOTAS:

Los puntos que contribuyen a la incertidumbre incluyen, pero no están necesariamente limitados por, los estándares de referencia y los materiales de referencia usados, métodos y equipos usados, condiciones ambientales, 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.

3 Para más información, véase NTP-ISO 5725 y la guía de la expresión de la incertidumbre en la medición (Véase bibliografía).

5.4.7 Control de datos

5.4.7.1 Los cálculos y la transferencia de datos deben estar sujetos a verificaciones apropiadas de manera sistemática.

5.4.7.2 Cuando se utilicen computadoras o equipo automatizado, para la captura, procesamiento, registro, reporte, almacenamiento o recuperación de datos de ensayo o calibración, el laboratorio debe asegurar que:

- a) el programa (software) de la computadora desarrollado por el usuario esté documentado con suficiente detalle y sea validado adecuadamente para su uso.
- b) se establezcan e implanten procedimientos para proteger la integridad de los datos; tales procedimientos deben incluir, pero no estar limitados a, la integridad y confidencialidad del ingreso o recolección, almacenamiento, transmisión y procesamiento de los datos.
- c) se mantengan las computadoras y el equipo automatizado para asegurar el funcionamiento apropiado y se provean de las condiciones ambientales y de operación necesarias para mantener la integridad de los datos de ensayo y calibración.

NOTA: El software comercial (procesadores de texto, bases de datos y programas estadísticos) usados generalmente dentro de su rango de aplicación diseñado pueden considerarse suficientemente

validados. Sin embargo la configuración/modificación del software de laboratorio debería ser validada como se indica en la cláusula 5.4.7.2 a).

5.5 Equipos

5.5.1 El laboratorio debe estar abastecido con todos los elementos para el muestreo, equipo para medición y ensayo requeridos para la correcta ejecución de los ensayos y/o calibraciones (incluyendo muestreo, preparación de objetos a ensayar y/o calibrar, procesamiento y análisis de los datos de ensayo y/o calibración). En aquellos casos donde el laboratorio necesite utilizar equipo fuera de su control permanente, debe asegurar que se cumplen los requisitos de esta Norma Técnica Peruana (Véase 4.6).

5.5.2 El equipo y su software utilizados para el ensayo, calibración y muestreo deben ser capaces de alcanzar la exactitud requerida y cumplir con las especificaciones pertinentes a los ensayos y/o calibraciones involucrados. Deben establecerse programas de calibración para las magnitudes o valores claves de los instrumentos cuando estas propiedades tengan un efecto significativo sobre los resultados. Antes de ser puesto en servicio, el equipo, incluyendo el utilizado para el muestreo, debe calibrarse o verificarse para establecer que éste cumple los requisitos de especificación del laboratorio y que cumple con las especificaciones de normas pertinentes. Debe verificarse y/o calibrarse antes de su uso (Véase apartado 5.6)

5.5.3 El equipo debe ser operado por personal autorizado. Las instrucciones actualizadas sobre el uso y mantenimiento de los equipos (incluyendo los manuales pertinentes proporcionados por el fabricante del equipo) deben estar fácilmente disponibles para el uso del personal apropiado del laboratorio.

5.5.4 Cada elemento del equipo y su software utilizados para el ensayo y calibración que sean significativos para el resultado, debe identificarse, cuando sea práctico, en forma única.

5.5.5 Debe mantenerse registros de cada elemento del equipo y su software que sean significativos para los ensayos y/o calibraciones realizados. Los registros deben incluir al menos lo siguiente:

- a) la identificación del elemento del equipo y su software;
- b) el nombre del fabricante, identificación del tipo, y número de serie u otra identificación única;
- c) verificaciones de que el equipo cumple con la especificación (Véase 5.5.2);
- d) la ubicación actual, cuando sea apropiado;
- e) las instrucciones del fabricante, si están disponibles, o la referencia a su ubicación;
- f) fechas, resultados y copias de los informes y certificados de todas las calibraciones, ajustes, criterios de aceptación y la fecha establecida para la próxima calibración;
- g) el plan de mantenimiento, cuando sea apropiado, y el mantenimiento llevado a cabo hasta la fecha;
- h) cualquier daño, mal funcionamiento, modificación o reparación al equipo;

5.5.6 El laboratorio debe tener procedimientos para la manipulación segura, transporte, almacenamiento, uso y un plan de mantenimiento del equipo de medición para asegurar el funcionamiento adecuado con el fin de prevenir la contaminación o deterioro.

NOTA: Pueden ser necesarios procedimientos adicionales cuando se utilice un equipo de medición fuera de las instalaciones permanentes del laboratorio para ensayos, calibraciones o muestreos.

5.5.7 El equipo que haya sido sometido a una sobrecarga o uso inadecuado, que proporcione resultados sospechosos o, que haya demostrado estar defectuoso o fuera de los límites especificados, debe retirarse de servicio. Debe aislarse para prevenir su uso e identificarse o marcarse claramente como fuera de servicio hasta que haya sido reparado y se demuestre por calibración o ensayo que funciona satisfactoriamente. El laboratorio debe examinar la consecuencia del defecto o desviación de los límites especificados en ensayos y/o calibraciones previos y debe establecer el procedimiento de "Control del trabajo no conforme" (Véase 4.9).

5.5.8 Cuando sea práctico, todo equipo bajo el control del laboratorio y que requiere calibración debe ser etiquetado, codificado o identificado de otra forma para indicar el estado de calibración incluyendo la fecha de la última calibración y la fecha o criterios de expiración cuando se requiera una nueva calibración.

5.5.9 Cuando, por cualquier razón, el equipo esté fuera del control directo del laboratorio, éste debe asegurar que el estado de funcionamiento y calibración del equipo sean verificados y demuestren ser satisfactorios, antes de que el equipo retorne a servicio.

5.5.10 Cuando sean necesarias verificaciones intermedias para mantener la confianza en el estado de calibración del equipo, estas verificaciones deben llevarse a cabo de acuerdo a un procedimiento definido.

5.5.11 Cuando de las calibraciones surja un conjunto de factores de corrección, el laboratorio debe tener procedimientos para asegurar que las copias (por ejemplo en el software de la computadora) sean actualizadas correctamente.

5.5.12 El equipo de ensayo y calibración, incluido tanto el hardware como el software, debe ser protegido de ajustes los cuales invalidarían los resultados de calibración y ensayo.

5.6 Trazabilidad de la medición

5.6.1 Generalidades

Todo equipo utilizado para ensayos y/o calibraciones, incluyendo el equipo para medición auxiliar (por ejemplo, para las condiciones ambientales) que tengan un efecto significativo sobre la exactitud o validez del resultado del ensayo, calibración o muestreo debe calibrarse antes de ser puesto en servicio. El laboratorio debe tener un programa y procedimiento establecidos para la calibración de su equipo.

NOTA: Tal programa debería incluir un sistema para seleccionar, utilizar, calibrar, verificar, controlar y mantener los patrones de medición, materiales de referencia utilizados como patrones de medición, y equipos de ensayo y medición utilizado para realizar ensayos y calibraciones.

5.6.2 Requisitos específicos

5.6.2.1 Calibración

a) Para laboratorios de calibración, el programa de calibración del equipo debe diseñarse y operarse de tal modo que asegure que las calibraciones y mediciones hechas por el laboratorio sean trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI).

Un laboratorio de calibración establece la trazabilidad de sus propios patrones de medición e instrumentos de medición al SI a través de una cadena ininterrumpida de calibraciones o comparaciones que los enlaza a los patrones primarios pertinentes de las unidades de medición del SI. El enlace a las unidades del SI puede ser alcanzado haciendo referencia a patrones de medición nacionales. Los patrones de medición nacionales pueden ser patrones primarios, los cuales son "realizaciones" primarias de las unidades del SI o representaciones acordadas de las unidades del SI basadas en constantes físicas fundamentales, o pueden ser patrones secundarios los cuales son patrones calibrados por otro instituto metrológico nacional. Al utilizar servicios de calibración externos, debe asegurarse la trazabilidad de la medición utilizando servicios de calibración de laboratorios que pueden demostrar competencia técnica, capacidad de medición y trazabilidad. Los certificados de calibración emitidos por estos laboratorios deben contener los resultados de medición, incluyendo la medición de la incertidumbre ^o y/o una declaración del cumplimiento con una especificación metrológica identificada (Véase también 5.10.4.2).

NOTAS:

Los laboratorios de calibración que cumplen los requisitos de esta Norma Técnica Peruana, son considerados competentes. Un certificado de calibración que lleve el logo de una entidad acreditadora de un laboratorio de calibración acreditado con este PNTP para la calibración en cuestión es suficiente evidencia de trazabilidad de los datos de calibración reportados. ¹

2 Se puede alcanzar la trazabilidad a las unidades de medición del SI por referencia a un patrón primario apropiado (Véase VIM: 1993, 6.4) o por referencia a una constante natural, el valor del cual en términos de la unidad del SI pertinente es conocido y recomendado por la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) y por el Comité Internacional para Pesas y Medidas (CIPM).

3 Los laboratorios de calibración que mantienen su propio patrón primario o representación de unidades del SI basados en constantes físicas fundamentales pueden solicitar la trazabilidad al sistema SI solamente después de que estos patrones han sido comparados, directa o indirectamente, con otros patrones similares de un instituto metrológico nacional. ¹

¹ Actualmente en Perú el Servicio Nacional de Metrología

4 El término "especificación metrológica identificada" significa que debe estar claro en el certificado de calibración frente a cual especificación han sido comparadas las mediciones, al incluir la especificación o al dar una referencia clara a la especificación.

5 Cuando se utilizan los términos "patrón internacional" o "patrón nacional" con relación a la trazabilidad, se asume que estos patrones cumplen las propiedades de los patrones primarios para la realización de unidades del SI.

6 La trazabilidad a patrones de medición nacionales no requiere necesariamente el uso del instituto metrológico nacional del país en el cual el laboratorio está ubicado.

7 Si un laboratorio de calibración espera o necesita obtener la trazabilidad de otro instituto metrológico nacional en su propio país, este laboratorio debería seleccionar un instituto metrológico nacional que participe activamente en actividades de BIPM¹ directamente o a través de grupos regionales.

8 La cadena ininterrumpida de calibraciones o comparaciones puede lograrse en varios pasos llevados a cabo por diferentes laboratorios que pueden demostrar la trazabilidad.

b) Actualmente existen algunas calibraciones que no pueden hacerse estrictamente en unidades del SI. Para estos casos, la calibración debe dar confianza en las mediciones al establecer la trazabilidad a patrones de medición apropiados, tales como:

El uso de materiales de referencia certificados suministrados por un proveedor competente lo que le da una caracterización física o química confiable de un material.

El uso de métodos y/o normas de consenso especificados, descritos y acordados claramente por todas las partes involucradas.

Cuando sea posible se requiere la participación en programas de comparación interlaboratorios adecuados.

5.6.2.2 Ensayos

a) Para los laboratorios de ensayo, los requisitos dados en 5.6.2.1 se aplican para el equipo de medición y ensayo utilizado en funciones de medición, a menos que se haya establecido que la incertidumbre de la calibración asociada contribuye muy poco a la

¹ Bureau International des Poids et Mesures (Oficina Internacional de Pesas y Medidas).

incertidumbre total de los resultados del ensayo. Cuando surja esa situación, el laboratorio debe asegurar que el equipo utilizado puede proporcionar la incertidumbre de medición requerida.

NOTA: El punto hasta el cual se deberían seguir los requisitos en 5.6.2.1 depende del aporte relativo de la incertidumbre de calibración a la incertidumbre total. Si la calibración es un factor dominante, deberían seguirse estrictamente los requisitos.

b) Cuando la trazabilidad de las mediciones a las unidades del SI no sea posible y/o pertinentes, se requieren los mismos requisitos de trazabilidad que para laboratorios de calibración, por ejemplo, a materiales de referencia certificados, métodos armonizados y/o normas de consenso. (Véase 5.6.2.1.b)

5.6.3 Patrones de referencia y materiales de referencia

5.6.3.1 Patrones de referencia

El laboratorio debe tener un programa y procedimiento para la calibración de sus patrones de referencia. Los patrones de referencia deben ser calibrados por un organismo que pueda proporcionar la trazabilidad descrita en 5.6.2.1. Tales patrones de referencia de medición del laboratorio deben ser utilizados únicamente para calibración y no para otro propósito, a menos que se pueda demostrar que su desempeño como patrones de referencia no estaría invalidado. Los patrones de referencia deben ser calibrados antes y después de cualquier ajuste.

5.6.3.2 Materiales de referencia

Cuando sea posible, los materiales de referencia deben ser trazables a unidades de medición del SI, o a materiales de referencia certificados. Los materiales de referencia internos deben ser verificados hasta donde sea técnica y económicamente práctico.

5.6.3.3 Verificaciones intermedias

Las verificaciones necesarias para mantener la confianza en el estado de calibración de los patrones de referencia, primarios, transferencia o de trabajo y de los materiales de referencia deben ser realizadas de acuerdo a procedimientos y programas definidos.

5.6.3.4 Transporte y almacenamiento

El laboratorio debe tener procedimientos para asegurar la manipulación, transporte, almacenamiento y uso de patrones de referencia y materiales de referencia a fin de prevenir la contaminación o deterioro y para proteger su integridad.

NOTA: Pueden ser necesarios procedimientos adicionales cuando se utilicen patrones de referencia y materiales de referencia fuera del laboratorio permanente para ensayos, calibraciones o muestreo.

5.7 Muestreo

5.7.1 El laboratorio debe tener un plan de muestreo y procedimientos para el muestreo cuando realice el muestreo de sustancias, materiales o productos para el subsecuente ensayo o calibración. El plan de muestreo así como el procedimiento para el muestreo deben estar disponibles en el lugar donde se realice el muestreo. Los planes de muestreo deben, cuando sea razonable, estar basados en métodos estadísticos apropiados. El proceso de muestreo debe dirigirse a los factores a ser controlados, para asegurar la validez de los resultados de ensayo y calibración.

NOTAS:

El muestreo es un procedimiento definido por medio del cual se toma una parte de una sustancia, material o producto para proporcionar al ensayo o calibración, de una muestra representativa del total. El muestreo puede además ser requerido por la especificación apropiada, por la cual la sustancia, material o producto tiene que ser ensayada o calibrada. En ciertos casos (por ejemplo en análisis forense), la muestra no puede ser representativa, pero sí determinada por su disponibilidad.

2 Un procedimiento de muestreo debería describir la selección, el plan de muestreo, el retiro y preparación de una muestra o muestras desde una sustancia, material o producto para producir la información requerida.

5.7.2 Cuando el cliente requiera desviaciones, adiciones o exclusiones de los procedimientos documentados para muestreo, estos deben estar registrados en detalle con los datos apropiados para el muestreo y deben estar incluidos en todos los documentos que contengan los resultados del ensayo y/o calibración, y deben ser comunicados al personal apropiado.

5.7.3 El laboratorio debe tener procedimientos para registrar los datos pertinentes y las operaciones relacionadas con el muestreo que forme parte del ensayo y/o calibración que realiza. Estos registros deben incluir el procedimiento utilizado para el muestreo, la identificación del muestreador, las condiciones ambientales (si es importante) y los diagramas u otros medios equivalentes para identificar como sea necesarios el sitio del muestreo y, si es apropiado, las estadísticas en las que se basa los procedimientos para muestreo.

5.8 Manipulación de los objetos de ensayo y calibración

5.8.1 El laboratorio debe tener procedimientos para el transporte, recepción, manipulación, protección, almacenamiento, retención, y/o disposición de los objetos a ensayar y/o calibrar, incluyendo todas las estipulaciones necesarias para proteger la integridad del objeto a ensayar o calibrar y para proteger los intereses del laboratorio y del cliente.

5.8.2 El laboratorio debe tener un sistema para identificar los objetos a ensayar y/o calibrar. La identificación debe ser conservada durante toda la permanencia del objeto en el laboratorio. El sistema debe estar diseñado y operado de manera que asegure que los objetos no puedan ser confundidos físicamente, o cuando sean referidos en los registros o en otros documentos. El sistema debe, si es apropiado, proporcionar una subdivisión de grupos de objetos y el traslado de objetos dentro y desde el laboratorio.

5.8.3 En la recepción del objeto a ensayar o calibrar, deben ser registradas las anomalías o desviaciones de las condiciones especificadas o normales, como se encuentra descritas en el método de ensayo o calibración. Cuando existan dudas sobre la aptitud de un objeto para el ensayo o calibración, o cuando un objeto no esté conforme a la descripción suministrada, o el ensayo o la calibración requerida no este especificada con suficientes detalles, el laboratorio debe consultar al cliente para instrucciones adicionales antes de proceder y debe registrar la discusión.

5.8.4 El laboratorio debe tener procedimientos e instalaciones apropiadas para evitar el deterioro, pérdida o daño del objeto a calibrar o ensayar durante el almacenamiento, manipulación y preparación. Deben ser seguidas las instrucciones de manipulación proporcionadas con el objeto. Cuando los objetos tienen que ser almacenados o acondicionados bajo condiciones ambientales específicas, deben mantenerse, monitorearse y registrarse estas condiciones. Cuando un objeto a calibrar o ensayar, o parte de un objeto tiene que ser mantenido en forma segura, el laboratorio debe tener disposiciones para el almacenamiento y seguridad de modo que se proteja la condición e integridad del objeto o parte del objeto.

NOTAS:

Quando los objetos de ensayo tienen que ser devueltos a servicio después del ensayo, se requiere cuidado especial para asegurar que ellos no se han dañado o perjudicado durante los procesos de manipulación, ensayo o almacenamiento/espera.

2 Debería proveerse a aquellos responsables de tomar y transportar las muestras, de un procedimiento de muestreo e información sobre el almacenamiento y transporte de muestras, incluyendo información sobre factores del muestreo, que influyen en el resultado del ensayo o calibración.

3 Las razones para mantener seguro un objeto a ensayar o calibrar, puede ser por registro, seguridad o costo, o para facilitar ensayos o calibraciones complementarios a ser ejecutados posteriormente.

5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y calibración

El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para monitorear la validez de los ensayos y calibraciones realizados. El dato resultante debe ser registrado en tal forma que las tendencias sean detectables y, donde sea practicable, deben ser aplicadas técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Este monitoreo debe ser planificado y revisado y puede incluir, pero no estar limitado a, lo siguiente:

- a) uso regular de materiales de referencia certificados y/o control de calidad interno utilizando materiales de referencia secundarios;
- b) participación en programas de comparación interlaboratorio o de ensayos de aptitud;

- c) repetición de los ensayos o calibraciones utilizando el mismo método u otro diferente;
- d) reensayo o recalibración de los objetos retenidos;
- c) correlación de resultados para características diferentes de un objeto.

NOTA: Los métodos seleccionados deberían ser apropiados para el tipo y volumen del trabajo que se realiza.

5.10 Informe de resultados

5.10.1 Generalidades

Los resultados de cada ensayo, calibración, o series de ensayos o calibraciones realizados por el laboratorio deben ser informados de manera exacta, clara, sin ambigüedades y objetivamente, y de acuerdo con las instrucciones específicas de los métodos de ensayo o calibración.

Los resultados deben ser informados, normalmente en un informe de ensayo o un certificado de calibración (Véase NOTA 1) y deben incluir toda la información solicitada por el cliente y necesaria para la interpretación de los resultados del ensayo o calibración y toda la información requerida por el método utilizado. Esta información es normalmente la requerida por 5.10.2, 5.10.3 y 5.10.4.

En el caso de ensayos o calibraciones realizados para clientes internos, o en el caso de un acuerdo escrito con el cliente, los resultados pueden ser informados en una forma simplificada. Cualquier información listada de 5.10.2 a 5.10.4, la cual no es informada al cliente, debe estar fácilmente disponible en el laboratorio el cual realizó los ensayos y/o calibraciones.

NOTAS:

Los informes de ensayo y certificados de calibración son a veces llamados certificados de ensayo e informes de calibración, respectivamente.

2 Los informes de ensayo o certificados de calibración pueden ser emitidos como documento en papel o por transferencia electrónica de datos a condición que se reúnan los requisitos de esta Norma Técnica Peruana.

5.10.2 Informes de ensayo y certificados de calibración

A menos que el laboratorio tenga razones válidas para no hacerlo de esta manera, cada informe de ensayo o certificado de calibración debe incluir por lo menos la siguiente información:

- a) un título (por ejemplo "Informe de Ensayo" o "Certificado de Calibración");
- b) el nombre y dirección del laboratorio, y la ubicación donde se realizaron los ensayos y/o calibraciones si es diferente de la dirección del laboratorio;
- c) la identificación única del informe de ensayo o certificado de calibración (ta como el número de serie), y en cada página una identificación a fin de asegurar que la página sea reconocida como una parte del informe de ensayo o certificado de calibración, y una identificación clara del final del informe de ensayo o certificado de calibración;
- d) el nombre y la dirección del cliente;
- e) la identificación del método utilizado;
- f) una descripción de, la condición de, y una identificación sin ambigüedades del(los) objeto(s) ensayado(s) o calibrado(s);
- g) la fecha de recepción del(los) objeto(s) a ensayar o calibrar, cuando sea crítico para la validez y aplicación de los resultados, y la(s) fecha(s) de la realización del ensayo o calibración;
- h) la referencia a los procedimientos y plan de muestreo utilizados por el laboratorio o por otros organismos, donde estos sean pertinentes para la validez o aplicación de los resultados;
- i) los resultados del ensayo o calibración con las unidades de medición, donde sea apropiado;
- j) el(los) nombre(s), función(es) y firma(s) o la identificación equivalente de la(s) persona(s) que autoriza(n) el informe de ensayo o certificado de calibración,

- k) Donde sea pertinente, una declaración en el sentido de que los resultados relacionan únicamente a los objetos ensayados o calibrados;

NOTAS:

Las copias en papel de los informes de ensayo y certificados de calibración, deberían también incluir el número de páginas y el número total de páginas.

2 Se recomienda a los laboratorios incluir una declaración especificando que, el informe de ensayo o certificado de calibración no debe ser reproducido excepto en su totalidad, sin la autorización escrita del laboratorio.

5.10.3 Informes de ensayo

5.10.3.1 En adición a los requisitos listados en 5.10.2, los informes de ensayo deben, cuando sea necesario para la interpretación de los resultados de ensayo, incluir lo siguiente:

- a) las desviaciones de, adiciones a, o exclusiones de el método de ensayo, y la información sobre las condiciones de ensayo específicas, tales como las condiciones ambientales;
- b) Cuando sea relevante, una declaración del cumplimiento/incumplimiento con requisitos y/o especificaciones;
- c) Cuando sea aplicable, una declaración sobre la incertidumbre estimada de medición; la información sobre la incertidumbre en los informes de ensayo es necesaria cuando esta es pertinente para la validez o aplicación de los resultados de los ensayos, cuando las instrucciones del cliente así lo requieran, o cuando la incertidumbre afecte al cumplimiento con un límite de especificación;
- d) Cuando sea apropiado y necesario opiniones e interpretaciones (Véase 5.10.5);
- e) la información adicional, la cual puede ser requerida por métodos específicos, clientes o grupos de clientes;

5.10.3.2 Además de los requisitos listados en 5.10.2. y 5.10.3.1, los informes de ensayo que contienen los resultados de muestreo, cuando sea necesario para la interpretación de los resultados de los ensayos, deben incluir lo siguiente:

- a) la fecha del muestreo;
- b) la identificación sin ambigüedades de la sustancia, material o producto muestreado (incluyendo, como sea apropiado el nombre del fabricante modelo o tipo de designación y números de serie),
- c) el sitio del muestreo, incluyendo diagramas, bocetos o fotografías;
- d) una referencia al plan de muestreo y procedimientos utilizados;
- e) detalles de las condiciones ambientales durante el muestreo que pueden afectar la interpretación de los resultados de ensayos;
- f) cualquier norma u otra especificación para el método o procedimiento de muestreo, y las desviaciones, adiciones a, o exclusiones de la especificación en cuestión.

5.10.4 Certificados de calibración

5.10.4.1 Además de los requisitos listados en 5.10.2., los certificados de calibración cuando sea necesario para la interpretación de los resultados de calibración, deben incluir lo siguiente:

- a) las condiciones (por ejemplo: ambientales) bajo las cuales se realizaron la calibraciones que tengan influencia sobre los resultados de las mediciones;
- b) la incertidumbre de la medición y/o una declaración del cumplimiento con una especificación metrológica identificada o cláusulas de la misma;
- c) evidencia de que las mediciones son trazables (Véase NOTA 2 c 5.6.2.1.a));

5.10.4.2 El certificado de calibración debe relacionar únicamente las cantidades y los resultados de ensayos funcionales. Si se realiza una declaración de cumplimiento con

una especificación, ésta debe identificar las cláusulas de las especificaciones que se cumplen o incumplen.

Cuando se hace una declaración de cumplimiento con una especificación omitiendo los resultados de las mediciones e incertidumbres asociadas, el laboratorio debe registrar esos resultados y mantenerlos para una posible referencia futura.

Cuando se hacen declaraciones de cumplimiento, debe tomarse en cuenta la incertidumbre de las mediciones.

5.10.4.3 Cuando un instrumento de calibración ha sido ajustado o reparado, los resultados de calibración antes y después del ajuste o reparación deben reportarse si estuvieran disponibles.

5.10.4.4 Un certificado de calibración (o etiqueta de calibración) no debe contener recomendación alguna sobre el intervalo de calibración excepto cuando esto haya sido acordado con el cliente. Este requisito puede ser sustituido por reglamentaciones legales.

5.10.5 Opiniones e interpretaciones

Cuando se incluyan opiniones e interpretaciones, el laboratorio debe documentar la base sobre la cual se han hecho las opiniones e interpretaciones. Las opiniones e interpretaciones deben marcarse claramente como tales en un informe de ensayo.

NOTAS:

1 Las opiniones e interpretaciones no deberían ser confundidas con inspecciones y certificaciones de productos propuestas en la Norma ISO/IEC 17020 y en la Guía Peruana GP-ISO/IEC 65.

2 Las opiniones e interpretaciones incluidas en un informe de ensayo pueden comprender, pero no estar limitadas, a lo siguiente:

- una opinión en la declaración del cumplimiento o incumplimiento de los resultados con los requisitos
- cumplimiento de los requisitos contractuales;
- recomendaciones sobre como utilizar los resultados;
- orientaciones a ser utilizadas para mejoras.

- 3 En muchos casos podría ser apropiado comunicar las opiniones e interpretaciones por medio de un diálogo directo con el cliente. Tal diálogo debe ser escrito.

5.10.6 Resultados de ensayo y calibración obtenidos de subcontratistas

Cuando el informe de ensayo contenga resultados de ensayos realizados por subcontratistas, estos resultados deben estar claramente identificados. El subcontratista debe reportar los resultados por escrito o de manera electrónica.

Cuando se ha subcontratado una calibración, el laboratorio que realiza el trabajo debe emitir el certificado de calibración al laboratorio que lo contrató.

5.10.7 Transmisión electrónica de resultados

Deben cumplirse los requisitos de esta Norma Técnica Peruana en el caso de transmisión de resultados de ensayo o calibración por teléfono, telex, fax u otros medios electromagnéticos o electrónicos (Véase también 5.4.7).

5.10.8 Formato de informes y certificados

El formato debe ser diseñado para adaptar cada tipo de ensayo o calibración realizado y para minimizar la posibilidad de mala interpretación o mal uso.

NOTAS:

1 Debe prestarse atención a la estructuración del informe de ensayo o certificado de calibración, especialmente con respecto a la presentación de los datos del ensayo o calibración y a la facilidad de asimilación por parte del lector.

2 Deben normalizarse los encabezados tanto como sea posible.

No

5.10.9 Correcciones a informes de ensayo y certificados de calibración

Las enmiendas físicas a un informe de ensayo o certificado de calibración después de ser emitido deben ser hechos solamente en la forma de un documento adicional, o transferencia de datos, el cual incluya la declaración: "Suplemento al Informe de Ensayo (o Certificado de Calibración), número de serie... (o como haya sido identificado)", o una forma equivalente de redacción.

Tales enmiendas deben cumplir todos los requisitos de esta Norma Técnica Peruana.

Cuando sea necesario emitir un informe de ensayo o certificado de calibración nuevo y completo, éste debe tener una identificación única y debe contener una referencia del original al cual reemplaza.

6. ANTECEDENTE

ISO/IEC 17025:1999

General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

---0000000---

ANEXO A
(INFORMATIVO)

REFERENCIA CRUZADA A LA ISO 9001:1994 Y A LA
ISO 9002:1994

Tabla A.1 - Referencia cruzada a la ISO 9001:1994 y a la ISO 9002:1994

ISO 9001: 1994	ISO 9002: 1994	NTP ISO/IEC 17025
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4.1.1	4.1.1	4.1.3 y 4.2.2
4.1.2.1	4.1.2.1	4.1.5 a), l), h); 4.2.4; 4.9.1 a); 4.10.1 y 5.2.5
4.1.2.2	4.1.2.2	4.1.5 a), g), h) y 5.5.1
4.1.2.3	4.1.2.3	4.1.5 i)
4.1.3	4.1.3	4.14
4.2.1 y 4.2.2	4.2.1 y 4.2.2	4.2.1, 4.2.2, 4.2.3
4.2.3	4.2.3	4.2.1, 4.2.2 y 4.14
4.3	4.3	4.4
4.4	4.4 (n.a.)	1.5, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4, 5.4.5
4.5	4.5	4.3, 5.4.7, 5.5.11
4.6.1	4.6.1	4.6, 5.5, 5.6.1, 5.6.2.1, 5.6.2.2
4.6.2	4.6.2	4.5, 4.6
4.6.3	4.6.3	4.6
4.6.4	4.6.4	4.5, 4.6.4, 4.7, 5.5.2
4.7	4.7	5.8, 5.10.6
4.8	4.8	5.5.4, 5.8
4.9	4.9	4.12, 5.3, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9
4.10.1	4.10.1	5.4
4.10.2	4.10.2	4.5, 4.6, 5.5.2, 5.3
4.10.3	4.10.3	4.9, 5.5.9, 5.8.3, 5.8.4, 5.9
4.10.4	4.10.4	5.4.7, 5.9, 5.10.1
4.10.5	4.10.5	4.12.2
4.11.1	4.11.1	5.4, 5.5, 5.6
4.11.2	4.11.2	5.3, 5.4.1, 5.4.5, 5.5, 5.6
4.12	4.12	5.5.12, 5.8, 5.9.2
4.13	4.13	4.9
4.14	4.14.1	4.10 y 4.11
4.15	4.15	5.9
4.16	4.16	4.12
4.17	4.17	4.10.5, 4.13 (4.12)
4.18	4.18	5.2, 5.5.3
4.19	4.19	4.7, 5.2.1, 5.10.5
4.20	4.20	5.9
n.a. = no aplicable		

PNTP ISO/IEC 17025 cubre muchos requerimientos de competencia técnica que no son cubiertos por el ISO 9001:1994 e ISO 9002:1994

ANEXO B (INFORMATIVO)

LINEAMIENTOS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE APLICACIONES PARA CAMPOS ESPECÍFICOS

B.1 Los requisitos especificados en esta Norma Técnica Peruana están enunciados en términos generales, y mientras estos son aplicables a todos los laboratorios de ensayo y calibración, podría ser necesario una ampliación. Tales ampliaciones aquí se las refiere como requisitos específicos.

B.2 Los requisitos específicos pueden ser considerados como una elaboración o interpretación de los criterios establecidos generalmente (requisitos) de esta Norma Técnica Peruana para ciertos campos de ensayos y calibraciones, tecnologías de ensayo, productos, materiales o ensayos o calibraciones específicas. En conformidad, los requisitos específicos deben ser establecidos por personas que tengan conocimiento y experiencia técnica apropiada, y deben orientarse a los ítems que son esenciales o de mayor importancia para la conducción propia de un ensayo o calibración. Los requisitos específicos no deberían incluir requisitos generales adicionales o nuevos no incluidos en esta Norma Técnica Peruana.

B.3 Dependiendo de la aplicación, puede ser necesario establecer aplicaciones específicas para los requisitos técnicos de esta Norma Técnica Peruana. El establecimiento de requisitos específicos puede ser realizado por una interpretación simple o adición de información extra a los requisitos ya generalmente establecido en cada una de las cláusulas (por ejemplo, limitaciones específicas a la temperatura y humedad en el laboratorio).

En algunos casos los requisitos específicos serán bastante limitados, que se apliquen solamente a un método de ensayo o calibración dado o, a un grupo de métodos de ensayo o calibración. En otros casos los requisitos específicos pueden ser bastante amplios, que se aplique al ensayo o calibración de varios productos o ítems, o para campos completos de ensayo o calibración.

B.4 Si los requisitos específicos se aplican a un grupo de métodos de ensayo o calibración en un campo técnico completo, se puede utilizar un lenguaje común para todos los métodos.

Alternativamente, alguien puede desear desarrollar un documento separado de requisitos específicos para complementar a esta Norma Técnica Peruana para tipos o grupos específicos de ensayos o calibraciones, productos, materiales o para campos técnicos de ensayos o calibraciones. Tal documento debe proveer la información complementaria necesaria, manteniendo la Norma Técnica Peruana como el documento que rige entre las referencias. Se debe evitar hacer demasiadas ampliaciones o interpretaciones a fin de limitar la proliferación de documentos detallados.

B.5 El consejo en este anexo debe ser utilizado por los organismos de acreditación o por otros tipos de organismos de evaluación, cuando desarrollen los requisitos específicos para sus propios propósitos (por ejemplo, acreditación en áreas específicas).

ANEXO C

BIBLIOGRAFÍA

NTP-ISO 5725-1:1999	Exactitud (Veracidad y Precisión) de los métodos y resultados de la medición - Parte 1: Principios Generales y Definiciones
NTP-ISO 5725-2: 1999	Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de las mediciones- parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medida normalizado
NTP-ISO 5725-3: 2000	Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de las mediciones - parte 3: Medidas intermedias de precisión de un método de medición normalizado
ISO 5725-4	Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de las mediciones- Parte 4: Métodos básicos para la determinación de la veracidad de un método de medición normalizado.
ISO 5725-6	Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de las mediciones -Parte 6: Uso en la práctica de la exactitud de los valores
NTP-ISO 8402: 1995	Gestión de la calidad y aseguramiento de la calidad -- Vocabulario
ISO 9000-1: 1994	Gestión de la calidad y aseguramiento de la calidad - Parte 1: Lineamientos para la selección y uso
ISO 9000-3: 1991	Gestión de la calidad y aseguramiento de la calidad - Parte 3: Lineamientos para la aplicación de la ISO 9001 para el desarrollo, suministro y mantenimiento del software
NTP-ISO 9004-1:1995	Gestión de la calidad y elementos del sistema de la calidad - Parte 1: Lineamientos
ISO 9004-4: 1993	Gestión de la calidad y elementos del sistema de la calidad - Parte 4: Lineamientos para el mejoramiento de la calidad
NTP-ISO 10011 - 1: 1993	Lineamientos para la auditoria de sistemas de la calidad- Parte 1: Auditoria
NTP-ISO 10011-2:1993	Lineamientos para la auditoria de sistemas de la calidad- Parte 2: Criterios para la calificación de auditores

NTP-ISO 10011-3:1993	Lineamientos para la auditoria de sistemas de la calidad- Parte 3: Gestión de programas de auditoria de la calidad
ISO 10012- 1: 1992	Requisitos para el aseguramiento de la calidad de equipos de medición - Parte 1: Confirmación metrológica para equipos de medición.
ISO 10012- 2: 1992	Requisitos para el aseguramiento de la calidad de equipos de medición- parte 2
ISO/IEC 17020:1998	Criterios generales para la operación de los varios tipos de organismos que realizan inspección
Guía ISO 30: 1992	Términos y definiciones usadas a propósito de materiales de referencia
Guía ISO 31: 1981	Contenido de los certificados de materiales de referencia
Guía ISO 32: 1996	Calibración en química analítica usando materiales de referencia certificado
Guía ISO 33: 1989	Uso materiales de referencia certificados
Guía ISO 34: 1996	Lineamientos del sistema de la calidad para la producción de materiales de referencia
Guía ISO 35: 1989	Certificación de materiales de referencia - generalidades y principios estadísticos
Guía ISO 43-1: 1997	Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorio - Parte 1: Desarrollo y operación de sistemas de ensayos de aptitud
Guía ISO 43-2: 1997	Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorio - Parte 2: Selección y uso de sistemas de ensayos de aptitud por organismos de acreditación de laboratorios
GP-ISO/IEC 58: 1993	Sistemas de acreditación de laboratorios de calibración y ensayo - Requisitos generales para el funcionamiento y reconocimiento
GP-ISO/IEC 65	Requisitos generales para los organismos que operan sistemas de certificación de productos
Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medición: 1993, publicado por el BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP y OIML(revisado en 1995)	
ILAC-G6	Guía bajo la Guía ISO/IEC 25 para laboratorios que realizan mediciones
LAC-G2	Trazabilidad de las mediciones

ILAC-G5

Calibración y Mantenimiento de Equipos de Ensayo y Medición

ILAC-G6

Directrices sobre la Evaluación y Reporte de la Conformidad con Especificación

ANEXO 4

LINEAMIENTOS SOBRE LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN PARA LABORATORIOS DE ENSAYO

II. Lineamientos de Incertidumbre.

Lineamientos sobre la Incertidumbre de la Medición para Laboratorios de Ensayo

(Enero de 2002)

El concepto de la incertidumbre de la medición y su aplicación en los laboratorios de ensayo es relativamente nuevo dentro de la comunidad de éstas entidades acreditadas como requisito establecido en la Norma ISO/IEC 17025. Al respecto, el INDECOPI ha elaborado el presente conjunto de lineamientos con el objetivo de precisar el cumplimiento de los requerimientos de la incertidumbre de la medición, establecidos en la Norma ISO/IEC 17025.

Los laboratorios de ensayo que postulen a la acreditación por INDECOPI darán cumplimiento a las cláusulas 5.4.6.2 y/o 5.4.6.3 de la Norma ISO/IEC 17025, siempre que:

- demuestren competencia técnica en el tema a través del conocimiento y adecuada interpretación del cálculo de incertidumbre de la medición para las categorías que le conciernan a los métodos de ensayo contenidos en su alcance de acreditación.
- elaboren un plan de acción documentado, conteniendo las acciones que ha realizado y realizará el laboratorio para elaborar y aplicar los procedimientos para estimar la incertidumbre de la medición, tales como la elaboración del procedimiento mismo y registros de los cálculos de incertidumbre respectivos.
- presenten el cálculo de incertidumbre de la medición de al menos 10% de los métodos de ensayo que requieren estimación de la incertidumbre

El cumplimiento del plan de acción será revisado en las evaluaciones siguientes de seguimiento, ampliación o renovación.

Nota: El INDECOPI podrá actualizar el presente lineamiento periódicamente. La versión más reciente del mismo, estará a disposición del usuario en nuestra página web: <http://www.indecopi.gob.pe>

Procedimiento

El laboratorio debe identificar y documentar, en la lista de métodos de ensayo contenida en la memoria descriptiva, la "categoría de la incertidumbre de la medición" aplicable a los ensayos que señala la propuesta del alcance de la acreditación de los laboratorios (véase I al V).

Se entiende por "categoría de la incertidumbre de la medición", a la clasificación que corresponde a un método de ensayo, en función a la información y grado de detalle que éste posee para la elaboración y aplicación del procedimiento del cálculo de incertidumbre de la medición.

Las "categorías de la incertidumbre de la medición" que se identifican son las siguientes:

- I. Métodos de ensayo en los que están contenidos los límites de los valores de las mayores fuentes de incertidumbre de la medición y especifican la forma de presentar los valores calculados. En éstos casos se considera que el laboratorio cumple con las cláusulas de la norma, anteriormente mencionadas, si sigue el método de ensayo tal cual y las instrucciones para hacer los informes de ensayo.

- II. Métodos de ensayo basados en métodos publicados o emitidos por entidades reconocidas o de consenso (por ejemplo: ISO, AOAC, ASTM, APHA¹/AWWA, FDA) en los que la incertidumbre de la medición no está definida en el método. En estos casos, la incertidumbre puede ser estimada utilizando la desviación estándar de las muestras de control del laboratorio, como mínimo en 25 puntos. (Esto no incluye los métodos propios¹ ya que requieren validación y están contemplados en las cláusulas IV ó V).
- III. Métodos de ensayo que requieren que se identifiquen los factores principales de la incertidumbre y una estimación razonable de la incertidumbre de la medición, lo cual deberá ser sustentado adecuadamente.
- IV. Métodos de ensayo que requieren que se identifiquen todos los factores de la incertidumbre, los cuales contribuyen de manera diferente en la incertidumbre de la medición, se recomienda que sean calculados de acuerdo con métodos publicados y similares a los descritos en la *“Guía Incertidumbre de la Cuantificación en Mediciones Analíticas”* del Eurachem ó en la *“Guía para la Expresión de Incertidumbre en la Medición”* de la ISO.

ANEXO 5

LÍMITES DE CALIDAD DEL AGUA AMBIENTAL

La protección de los recursos acuáticos esta regulada en el Perú por **La Ley General de Aguas**, Decreto Legislativo N° 17752 y sus Modificaciones de los Capítulos I; II y IV. Promulgado mediante el Decreto Supremo N°007-83-SA, que estableció los límites para proteger el agua superficial de acuerdo con una clasificación de usos, que se enumeran a continuación.

Límites de Calidad del agua

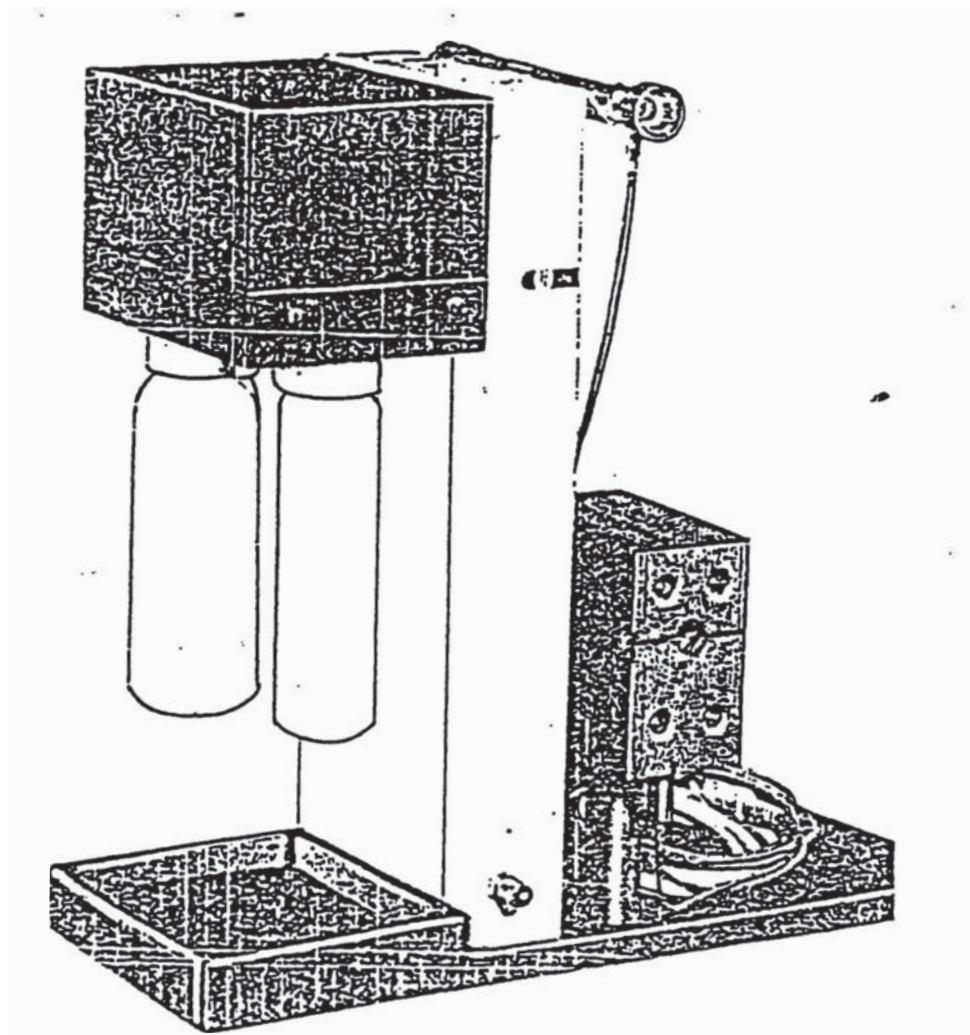
Límites para sustancias potencialmente peligrosas							
Parámetro	Unidad (mg/l)	Usos del agua*					
		I	II	III	IV	V	VI
Selenio	mg/l	0.01	0.01	0.05	---	0.005	0.01
Mercurio	mg/l	0.002	0.002	0.01	---	0.0001	0.0002
Cadmio	mg/l	0.01	0.01	0.05	---	0.0002	0.004
Cromo	mg/l	0.05	0.05	1.00	---	0.05	0.05
Níquel	mg/l	0.002	0.002		---	0.002	
Cobre	mg/l	1.00	1.00	0.50	---	0.01	
Plomo	mg/l	0.05	0.05	0.10	---	0.01	0.03
Zinc	mg/l	5.00	5.00	25.0	---	0.02	
Cianuro	mg/l	0.2	0.2		---	0.005	0.005
Fenoles	mg/l	0.0005	0.001		---	0.001	0.1
Sulfuros	mg/l	0.001	0.002		---	0.002	0.002
Arsénico	mg/l	0.1	0.1	0.2	---	0.01	0.05
Nitratos	mg/l	0.01	0.01	0.1	---		

*** Indicación del uso del agua**

- I Abastecimiento de agua doméstica con desinfección simple
- II Abastecimiento de agua doméstica con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración aprobados por el Ministerio de Salud.
- III Agua usada para irrigar vegetales comestibles y agua de consumo animal.
- IV Aguas en área de recreación con contacto directo (baños públicos y usos similares).
- V Agua para pesca de moluscos
- VI Aguas en áreas de preservación de fauna acuática o pesca recreacional o comercial.

ANEXO 6

EQUIPO DE GENERACIÓN DE HIDRUROS



Sistema analizador

ANEXO 7

FORMULACIÓN ESTADÍSTICA DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La precisión de los datos analíticos, se define como el grado de concordancia mutua entre los datos. Uno de los parámetros de calidad de la precisión, es la desviación estándar el cual se define como:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_p)^2}{N-1}}$$

Donde:

x_i = valor numérico de la i ésima medida

x_p = valor medio de N medidas

ANEXO 8

LÍMITES DE CONFIANZA

La media de la población de una medición es una constante que siempre es desconocida. Sin embargo en ausencia de errores sistemáticos, pueden aceptarse ciertos límites dentro de los cuales cabe esperar que caiga la media de la población con un cierto grado de probabilidad. Los límites así obtenidos se denominan *niveles de confianza*.

Valor del factor de cobertura K que produce un intervalo que tiene un nivel de confianza p asumiendo una distribución normal

<i>Nivel de confianza p</i>	<i>Factor de cobertura k</i>
68.27	1
90	1.645
95	1.960
95.45	2
99	2.576
99.73	3

Se adjunta más información acerca de niveles de confianza según *Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición*.

Grados de libertad y niveles de confianza

G.1 Introducción

G.1.1 En este anexo se discute la cuestión general de cómo obtener, a partir de la estimación y del mensurando Y y de la incertidumbre estándar combinada, $u_c(y)$, de dicha estimación, una incertidumbre expandida $U_p = k_p u_c(y)$ que define un intervalo $y - U_p \leq Y \leq y + U_p$ que tiene una alta probabilidad de cobertura especificada o nivel de confianza p . Por tanto, en este anexo se aborda la tarea de determinar el factor de cobertura k_p , que produce un intervalo alrededor del resultado de la medición y , que se espera incluya una fracción suficientemente grande especificada p de la distribución de valores que pudieran atribuirse razonablemente al mensurando Y (véase capítulo 6).

G.1.2 En la mayoría de las situaciones de medición prácticas, el cálculo de intervalos que tienen niveles específicos de confianza –en realidad, la estimación de la mayoría de las componentes individuales de la incertidumbre en tales situaciones– es, en el mejor caso, sólo aproximado. Aún la desviación estándar experimental de la media aritmética de tantas como 30 observaciones repetidas de una magnitud descrita mediante una distribución normal tiene una incertidumbre de alrededor de 13 por ciento. (véase tabla E. 1 en anexo E).

En la mayoría de los casos no tiene sentido tratar de distinguir entre, por ejemplo, un intervalo que tiene un nivel de confianza del 95 por ciento (una oportunidad en 20 de que el mensurando Y caiga fuera del intervalo) y un intervalo de 94 o de 96 por ciento (1 oportunidad en 17 y 25).

respectivamente). Obtener intervalos justificables con niveles de confianza de 99 por ciento (1 oportunidad en 100) y mayores es esencialmente difícil, aún en el ejemplo que no se ha parado, por alto ningún efecto sistemático, debido a que, generalmente, se dispone de muy poca información acerca de las porciones extremas o "colas" de las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada.

G.1.3 Para obtener el valor del factor de cobertura k_p , que produce un intervalo correspondiente a un nivel de confianza específico p se requiere del conocimiento detallado de la distribución de probabilidad que caracteriza al resultado de la medición y su incertidumbre estándar combinada. Por ejemplo, para una magnitud z descrita mediante una distribución normal cuya esperanza es μ_z , y cuya desviación estándar es σ , el valor de k_p , que produce un intervalo $\mu_z \pm k_p \sigma$ que incluye la fracción p de la distribución, y, por tanto, tiene una probabilidad de cobertura o nivel de confianza p , puede calcularse fácilmente. Algunos ejemplos se dan en la tabla G. 1.

Tabla G.1 - Valor del factor de cobertura k_p , que produce un intervalo que tiene un nivel de confianza p asumiendo una distribución normal

Nivel de confianza p (por ciento)	Factor de cobertura k_p
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

NOTA

En contraste, si z se describe mediante una distribución de probabilidad rectangular con valor esperado μ_z , y desviación estándar $\sigma = a/\sqrt{3}$, donde a es el semi ancho de la distribución, el nivel de confianza: $p = 57,74$ por ciento para $k_p = 1$; 95 por ciento para $k_p = 1,73$; 99 por ciento para $k_p = 1,71$ y 100 por ciento para $k_p \geq \sqrt{3} \approx 1,73$. La distribución rectangular es "más estrecha" que la distribución normal en el sentido que $\mu_z \pm k_p \sigma$ cubre el 100% de la distribución.

- G.1.4 Si las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada X_1, X_2, \dots, X_n , de los cuales depende el mesurando Y , son conocidas [sus valores esperados, varianzas, y momentos de orden mayor (véase C.2.13 y C.2.22) si las distribuciones no son normales], y si Y es una función lineal de las magnitudes de entrada, $Y = c_1X_1 + c_2X_2 + \dots + c_nX_n$, entonces la distribución de probabilidad de Y puede obtenerse por convolución de las distribuciones de probabilidad individuales [10]. Los valores de k_p , que producen intervalos correspondientes a niveles de confianza específicos p pueden calcularse, entonces, a partir de la distribución resultante de la convolución.
- G.1.5 Si la relación funcional entre Y y sus magnitudes de entrada es no lineal y una expansión de primer orden en serie de Taylor de dicha relación no es una aproximación aceptable (véase 5.1.2 y 5.1.5), entonces la distribución de probabilidad de Y no puede obtenerse haciendo la convolución de las distribuciones de las magnitudes de entrada. En tales casos se requieren otros métodos analíticos o numéricos.
- G.1.6 En la práctica, debido a que los parámetros que caracterizan las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada son usualmente valores estimados, dado a que es irreal esperar que el nivel de confianza que se asocia con un intervalo dado se pueda conocer con un alto grado de exactitud, y debido a la complejidad de convolucionar distribuciones de probabilidad, tales convoluciones son implementadas raramente, si acaso lo son, cuando se necesita calcular intervalos que tengan niveles de confianza especificados. En lugar de eso, se usan aproximaciones que utilizan el Teorema del Límite Central.

G.2 Teorema del Límite Central

- G.2.1 Si $Y = c_1X_1 + c_2X_2 + \dots + c_nX_n = \sum_{i=1}^n c_i X_i$, y, todas las X_i , se caracterizan mediante distribuciones normales, entonces la distribución resultante de la convolución de Y también será normal. Sin embargo, aún si las distribuciones de X_i no son normales, la distribución de Y frecuentemente se puede aproximar mediante una distribución normal debido al Teorema del Límite Central. Este teorema establece que la distribución de Y será *aproximadamente normal* con esperanza $E(Y) = \sum_{i=1}^n c_i E(X_i)$ y varianza $\sigma^2(Y) = \sum_{i=1}^n c_i^2 \sigma^2(X_i)$, donde $E(X_i)$ es la esperanza de X_i y $\sigma^2(X_i)$ es la varianza de X_i , si las X_i son independientes y $\sigma^2(Y)$ es mucho más

grande que cualquier componente individual $c_i \sigma(X_i)$ de una X_i , cuya distribución no es normal.

G.2.2 El Teorema del Límite Central es importante debido a que muestra el muy relevante papel desempeñado por las varianzas de las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada, comparado con el jugado por los momentos de orden mayor de dichas distribuciones, en la determinación de la forma de la distribución convolucionada resultante de Y . Además, implica que la distribución obtenida de la convolución converge hacia la distribución normal conforme se incrementa el número de las magnitudes de entrada que contribuyen a $\sigma^2(Y)$; que la convergencia será más rápida conforme los valores de $c_i \sigma(X_i)$ estén más cercanos entre sí (lo que equivale en práctica a que cada estimación de magnitudes de entrada x_i , contribuya con una incertidumbre comparable a la incertidumbre de la estimación y del mesurando Y); y que mientras más cerca se encuentren las distribuciones de X_i de la distribución normal, se requieren menos X_i , para obtener una distribución normal de Y .

EJEMPLO

La distribución rectangular (véase 4.3.7 y 4.4.5) es un ejemplo extremo de una distribución que no es normal, no obstante la convolución de tan pocas como tres de tales distribuciones de igual anchura es aproximadamente normal. Si el semi ancho de cada una de las tres distribuciones rectangulares es α de manera tal que la varianza de cada uno es $\alpha^2/3$, entonces la varianza de la distribución convolucionada es $\sigma^2 = \alpha^2$. Los intervalos de 95 y 99 por ciento de la distribución convolucionada se definen por 1.937σ y 2.379σ , respectivamente, mientras que los intervalos correspondientes para una distribución normal con la misma desviación estándar σ se definen por 1.960σ y 2.576σ (véase tabla G. 1) [10].

NOTAS

Para cada intervalo con un nivel de confianza p mayor que alrededor de 91.7 por ciento, el valor de k_p para una distribución normal es mayor que el valor correspondiente para la distribución resultante de la convolución de cualquier número y tamaño de distribuciones rectangulares.

Del Teorema del Límite Central se sigue que la distribución de probabilidad de la media aritmética \bar{q} de n observaciones q_i de una variable aleatoria q con una esperanza μ_q y una desviación estándar finita σ se aproxima a una distribución normal con media μ_q y desviación estándar σ/\sqrt{n} conforme $n \rightarrow \infty$, cualquiera que pueda ser la distribución de probabilidad de q .

G.2.3 Una consecuencia práctica del Teorema del Límite Central es que cuando puede establecerse que sus requerimientos son aproximadamente satisfechos, en particular, si la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ no es dominada por una componente de incertidumbre estándar obtenida mediante una estimación de Tipo A basada sólo en unas pocas observaciones, o por una componente de incertidumbre estándar obtenida mediante una evaluación de Tipo B

basada en una distribución de probabilidad que se asume rectangular, entonces una primera aproximación razonable para calcular una incertidumbre expandida $U_p = k_p u_c(y)$ que proporcione un intervalo con un nivel de confianza p , es utilizar un valor obtenido de una distribución normal para k_p . Los valores más comúnmente utilizados para este propósito se dan en la tabla G.1.

G.3 La distribución t y los grados de libertad

G.3.1 Para obtener una mejor aproximación que la obtenida al utilizar un valor k_p de una distribución normal como en G.2.3, debe reconocerse que el cálculo de un intervalo que tenga un nivel específico de confianza requiere, no de la distribución de la variable $[Y - E(Y)]/\sigma(Y)$, sino de la distribución de la variable $(y - Y)/u_c(y)$. Esto es debido a que, en la práctica, de lo que se dispone usualmente es de y , la estimación de Y obtenida a partir de $y = \sum_{i=1}^N c_i x_i$, en donde x_i es la estimación de X_i ; y la varianza combinada asociada con y , $u_c^2(y)$, evaluada a partir de $u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i)$ en donde $u(x_i)$ es la incertidumbre estándar (desviación estándar estimada) de la estimación x_i .

NOTA

Estrictamente hablando, en la expresión $(y - Y)/u_c(y)$, Y debe interpretarse como $E(Y)$. Por simplicidad, dicha distinción se ha hecho en algunos pocos lugares en esta Guía. En general, el mismo símbolo ha sido utilizado para representar a la magnitud física, a la variable aleatoria que representa a dicha magnitud, y a la esperanza de tal variable (véase las notas de 4.1.1).

G.3.2 Si z es una variable aleatoria distribuida normalmente, con esperanza μ_z y desviación estándar σ , y \bar{z} es la media aritmética de n observaciones independientes z_i de z , siendo $s(\bar{z})$ la desviación estándar experimental de \bar{z} [véase las ecuaciones (3) y (5) en 4.2], entonces la distribución de la variable $t = (\bar{z} - \mu_z)/s(\bar{z})$ es la distribución t o distribución de Student (C.3.8) con $\nu = n - 1$ grados de libertad.

Consecuentemente, si el mensurando Y es simplemente una única magnitud normalmente distribuida X , $Y = X$; y si X se estima mediante la media aritmética \bar{X} de n observaciones repetidas independientes X_i de X , con desviación estándar experimental de la media igual a $s(\bar{X})$, entonces la mejor estimación de Y es $y = \bar{X}$ y la desviación estándar experimental de tal estimación es $u_c(y) = s(\bar{X})$. Entonces $t = (\bar{z} - \mu_z)/s(\bar{z}) = (X - X)/s(\bar{X}) = (y - Y)/u_c(y)$ tiene una distribución t con

$$\Pr[-t_p(v) \leq t \leq t_p(v)] = p \quad \dots(\text{G.1a})$$

o

$$\Pr[-t_p(v) \leq (y - Y) / u_c(y) \leq t_p(v)] = p \quad \dots(\text{G.1b})$$

que pueden ser reescritas como

$$\Pr[y - t_p(v)u_c(y) \leq Y \leq y + t_p(v)u_c(y)] = p \quad \dots(\text{G.1c})$$

En estas expresiones, $\Pr[]$ significa 'la probabilidad de' y el factor $t_p(v)$, es el valor de t para un valor dado del parámetro v –los grados de libertad (véase G.3.3)– tal que la fracción p de la distribución t esté contenido en el intervalo de $-t_p(v)$ a $+t_p(v)$. Entonces, la incertidumbre expandida

$$U_p = k_p u_c(y) = t_p(v)u_c(y) \quad \dots(\text{G.1d})$$

define un intervalo de $y - U_p$ a $y + U_p$, que se escribe de manera conveniente como $Y = y \pm U_p$, que se espera incluya una fracción p de la distribución de valores que podría razonablemente atribuirse a Y , y p es la probabilidad de cobertura o nivel de confianza del intervalo.

G.3.3 El número de grados de libertad v , es igual a $n - 1$ para una única magnitud estimada mediante la media aritmética de n observaciones independientes, como en G.3.2. Si n observaciones independientes se usan para determinar tanto la pendiente como la ordenada en el origen de una línea recta mediante el método de los mínimos cuadrados, el número de grados de libertad de sus respectivas incertidumbres estándar es $v = n - 2$. Para un ajuste por mínimos cuadrados de m parámetros a n datos, el número de grados de libertad de la incertidumbre estándar de cada parámetro es $v = n - m$. (véase la referencia [15] para una discusión más amplia acerca de los grados de libertad.)

G.3.4 En la tabla G.2, al final de este anexo, se listan algunos valores seleccionados $t_p(v)$ para diferentes valores de v y varios valores de p . Conforme $v \rightarrow \infty$ la distribución t se aproxima a la

distribución normal y $t_p(\nu) \approx (1 \pm 2/\nu)^{1/2} k_p$, en donde k_p es el factor de cobertura requerido para obtener un intervalo con un nivel de confianza p para una variable distribuida normalmente. Así, el valor $t_p(\infty)$ en la tabla G.2 para una p dada es igual al valor de k_p en la tabla G.1 para la misma p .

NOTA

Frecuentemente, la distribución t se tabula en cuantiles, en este caso se dan valores de $t_{1-\alpha}$ en donde

$$1 - \alpha = \int_{t_{1-\alpha}}^{\infty} f(t, \nu) dt$$

es el cuantil, donde f es la función de densidad de probabilidad de t . Entonces t_p y $t_{1-\alpha}$ se relacionan mediante $p = 1 - 2\alpha$. Por ejemplo, el valor del cuantil $t_{0,975}$ que corresponde al cuantil $1 - \alpha = 0,975$ y $\alpha = 0,025$ es la misma que $t_p(\nu)$ para $p = 0,95$.

G.4 Grados efectivos de libertad

G.4.1 En general, la distribución t no describirá la distribución de la variable $(y - Y)/u_c(y)$ si $u_c^2(y)$ es la suma de dos o más componentes de la varianza estimada $u_c^2(y) = \sum c_i^2 u^2(x_i)$ (véase 5.1.3), aún si cada x_i es la estimación de una magnitud de entrada distribuida normalmente X_i . Sin embargo, la distribución de dicha variable puede aproximarse mediante una distribución t con un número efectivo de grados de libertad ν_{eff} obtenido a partir de la fórmula de Welch Satterthwaite [16, 17, 18]

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \dots(G.2a)$$

o

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \dots(G.2b)$$

con

$$v_{eff} \leq \sum_{i=1}^N v_i \quad \dots(G.2c)$$

donde $u_c^2 = \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$ (véase 5.1.3). La incertidumbre expandida $U_p = k_p u_c(y) = t_p(v_{eff}) u_c(y)$

proporciona, entonces, un intervalo $Y = y \pm U_p$ que tiene aproximadamente un nivel de confianza p .

NOTAS

1. Si el valor de v_{eff} obtenido a partir de la ecuación (G.2b) no es un entero, que será usualmente el caso en la práctica, el correspondiente valor de t_p puede encontrarse a partir de la tabla G.2 realizando una interpolación o truncando el valor de v_{eff} al entero menor más próximo.
2. Si la estimación de una magnitud de entrada x_i se obtiene a partir de otras dos o más estimaciones, entonces el valor de v_i que será usado en $u_i^2(y) = [c_i^2 u^2(x_i)]^2$ en el denominador de la ecuación (G.2b) es el número efectivo de grados de libertad calculados a partir de una expresión equivalente a la ecuación (G.2b).
3. Dependiendo de las necesidades de los usuarios potenciales del resultado de una medición, puede ser útil calcular y reportar, además de v_{eff} valores para v_{effA} y v_{effB} calculados a partir de la ecuación (G.2b) Tratando por separado las incertidumbres obtenidas a partir de evaluaciones de Tipo A y de Tipo B. Si las contribuciones a $u_c^2(y)$ de las incertidumbres estándar de Tipo A y de Tipo B se denotan, respectivamente, por $u_{cA}^2(y)$ y $u_{cB}^2(y)$, estas magnitudes estarán relacionadas por:

$$u_c^2(y) = u_{cA}^2(y) + u_{cB}^2(y)$$

$$\frac{u_c^4(y)}{v_{eff}^4} = \frac{u_{cA}^4(y)}{v_{effA}^4} + \frac{u_{cB}^4(y)}{v_{effB}^4}$$

EJEMPLO

Sea $Y = f(X_1, X_2, X_3) = bX_1X_2X_3$ y que las estimaciones x_1, x_2, x_3 de las magnitudes de entrada X_1, X_2, X_3 sean las medias aritméticas de $n_1 = 10, n_2 = 5$ y $n_3 = 15$ observaciones independientes repetidas, respectivamente, con incertidumbres estándar relativas $u(x_1)/x_1 = 0.25$ por ciento, $u(x_2)/x_2 = 0.57$ por ciento y $u(x_3)/x_3 = 0.32$ por ciento. En este caso, $c_i = \partial f / \partial x_i = Y/x_i$ (que será evaluada en x_1, x_2, x_3 - véase la nota 1 de 5.3.3), $[u_c(y)/Y]^2 = \sum_{i=1}^3 [u(x_i)/x_i]^2 = (1.23 \text{ por ciento})^2$ (véase la nota 2 de 5.1.5), con lo que la ecuación (G.2b) se transforma en

$$v_{\text{eff}} = \frac{[u_c(y)/y]^4}{\sum_{i=1}^n \frac{[u(x_i)/x_i]^4}{v_i}}$$

Así

$$v_{\text{eff}} = \frac{1,03^4}{\frac{0,25^4}{10-1} + \frac{0,57^4}{5-1} + \frac{0,82^4}{15-1}} = 19,0$$

el valor de t_p , para $p = 95$ por ciento y $v = 19$ es, de acuerdo a la tabla G.2, $t_{95}(19) = 2,09$; de aquí que la incertidumbre relativa expandida para este nivel de confianza es $U_{95} = 2,09 \times (1,03 \text{ por ciento}) = 2,2$ por ciento. Puede afirmarse entonces que $Y = y \pm U_{95} = y(1 \pm 0,022)$ (y será determinada a partir de $y = bx_1x_2x_3$), o que $0,978y \leq Y \leq 1,022y$, y que el nivel de confianza que será asociado con el intervalo es aproximadamente 95 por ciento.

G.4.2 En la práctica, $u_c(y)$ depende de las incertidumbres estándar $u(x_i)$ de las estimaciones de las magnitudes de entrada tanto de los que están normalmente distribuidos como de los que no lo están, y las $u(x_i)$ se obtienen tanto de distribuciones de probabilidad basadas en frecuencia como de las obtenidas *a priori* (esto es, a partir de evaluaciones de ambos Tipos A y B). Una afirmación similar se aplica a la estimación y , así como a las estimaciones x_i de las cuales depende y . No obstante, la distribución de probabilidad de la función $t = (y - Y)/u_c(y)$ puede ser aproximada mediante la distribución t si se expande en una serie de Taylor alrededor de su esperanza. En esencia, esto es lo que se consigue, en el más bajo orden de aproximación, utilizando la fórmula de Welch-Satterthwaite (ecuación (G.2a) o (G.2b))

Surge ahora la pregunta acerca de cuántos grados de libertad asignarle a una incertidumbre estándar obtenida a partir de una evaluación de Tipo B cuando v_{eff} se calcula usando la ecuación (G.2b). Puesto que la definición apropiada de los grados de libertad reconoce el hecho de que v_i , tal como aparece en una distribución t es una medida de la incertidumbre de la varianza $s^2(\bar{x})$, la ecuación (E.7) en E.4.3 puede usarse para definir los grados de libertad v_i :

$$v_i = \frac{1}{2} \frac{u^2(x_i)}{\sigma^2\{u(x_i)\}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2} \quad \dots (G.3)$$

El número entre corchetes en el tercer miembro es la incertidumbre relativa de $u(x_i)$; para una evaluación de Tipo B de la incertidumbre estándar ésta es una magnitud subjetiva cuyo valor

se obtiene utilizando un juicio científico basado en todo el conjunto de información disponible.

EJEMPLO

Supóngase que el conocimiento que se tiene acerca de cómo se determinó la estimación x_i de una magnitud de entrada y cómo se evaluó su incertidumbre estándar $u(x_i)$ permite concluir que el valor de $u(x_i)$ es confiable en alrededor del 25 por ciento. El significado que puede atribuirse a este hecho es que la incertidumbre relativa $\Delta u(x_i)/u(x_i) = 0,25$ y, por tanto, de la ecuación (G.3), $\nu_i = (0,25)^{-2}/2 = 8$. Por otro lado, si se considera que el valor de $u(x_i)$ en alrededor del 50 por ciento, entonces $\nu_i = 2$. (véase también la tabla E.1 en el anexo E.)

G.4.3 En la discusión en 4.3 y 4.4 acerca de la evaluación de Tipo B de la incertidumbre estándar a partir de una distribución de probabilidad *a priori*, se supuso implícitamente que el valor de $u(x_i)$ resultante de tal evaluación es conocido de manera exacta. Por ejemplo, cuando $u(x_i)$ se obtiene a partir de una distribución de probabilidad rectangular cuyo semi ancho se supone igual a $a = (a_+ - a_-)/2$ como en 4.3.7 y 4.4.5, $u(x_i) = a / \sqrt{3}$ se considera como una constante sin incertidumbre debido a que así se consideran a_+ y a_- , y, por tanto a , (véase, sin embargo la nota 2 de 4.3.9). Esto implica, debido a la ecuación (G.3) que $\nu_i \rightarrow \infty$ o que $1/\nu_i \rightarrow 0$, lo que, no obstante, no causa problemas al evaluar la ecuación (G.2b). Además, suponer que $\nu_i \rightarrow \infty$, no carece de realismo, debido a que es una práctica común elegir a_+ y a_- de manera tal que la probabilidad de que la magnitud en cuestión se ubique fuera del intervalo de a_- a a_+ es extremadamente pequeña.

G.5 Otras consideraciones

G.5.1 Una expresión que se encuentra en la literatura sobre incertidumbre en las mediciones, y que es utilizada frecuentemente con la finalidad de determinar la incertidumbre que permita obtener un intervalo con un nivel confianza del 95 por ciento, puede ser escrita como sigue

$$U_{95} = [t^2_{95}(\nu'_{eff})s^2 + 3u^2]^{1/2} \quad \dots(G.4)$$

Aquí $t_{95}(\nu'_{eff})$ se obtiene de la distribución t para ν'_{eff} grados de libertad y $p = 95$ por ciento; ν'_{eff} es el número de grados efectivos de libertad calculados mediante la fórmula Welch-Satterthwaite [ecuación (G.2b)] considerando únicamente a los componentes u_i de la incertidumbre estándar que han sido evaluados estadísticamente a partir de observaciones repetidas en la medición que se lleva a cabo en ese momento; en los términos $s^2 = \sum c_i^2 s_i^2$;

$c_i \equiv \partial f / \partial x_i$, y $u^2 = \sum u_i^2(y) = \sum c_i^2 (a_i^2/3)$ se toma en cuenta las otras componentes de la incertidumbre, aquí se supone que $+a_i$ y $-a_i$ son los límites superior e inferior, que se suponen perfectamente conocidos, de X_i relativa a su mejor estimación x_i (esto es, $x_i - a_i \leq X_i \leq x_i + a_i$)

NOTA

Una componente que se obtenga en base a observaciones repetidas hechas fuera del experimento que se lleva a cabo en ese momento se trata de la misma manera que cualquier otra componente incluida en u^2 . Por ello con la finalidad de realizar una comparación, que tenga sentido, entre las ecuaciones (G.4) y (G.5) del siguiente sub capítulo se supone que, de existir tales componentes, son despreciables.

G.5.2 Si una incertidumbre expandida que define un intervalo con un nivel de confianza del 95 por ciento se evalúa de acuerdo con los métodos recomendados en G.3 y G.4, la expresión que resulta, en lugar de la ecuación (G.4), es

$$U_{95} = t_{95}(v_{eff}) [s^2 + u^2]^{1/2} \quad \dots(G.5)$$

en donde v_{eff} se calcula a partir de la ecuación (G.2b) y en el cálculo se incluyen todas las componentes de incertidumbre.

En la mayoría de los casos, el valor U_{95} de la ecuación (G.5) será mayor que el valor U'_{95} de la ecuación (G.4), si se supone que, al evaluar la ecuación (G.5), todas las varianzas de Tipo B se obtienen a partir de distribuciones rectangulares *a priori* cuyos semi anchos son los mismos que los límites a_i usadas para calcular u^2 en la ecuación (G.4). Esto puede entenderse reconociendo que, aunque $t_{95}(v'_{eff})$ será en la mayoría de los casos mayor que $t_{95}(v_{eff})$ ambos valores están cercanos a 2; y que en la ecuación (G.5) u^2 se multiplica por $t_{95}^2(v_{eff}) \approx 4$, mientras que en la ecuación (G.4) es multiplicado por 3. A pesar de que las dos expresiones proporcionan valores iguales para U'_{95} y U_{95} cuando $u^2 \ll s^2$, U'_{95} será menor hasta en un 13 por ciento que U_{95} si $u^2 \gg s^2$. Por tanto, en general, la ecuación (G.4) proporciona una incertidumbre que define un intervalo que tiene un nivel de confianza menor que el intervalo definido por la incertidumbre expandida calculada utilizando la ecuación G.5

NOTAS

1. En los límites $u^2/s^2 \rightarrow \infty$ y $v_{eff} \rightarrow \infty$, $U_{95} \rightarrow 1.732u$ mientras que $U'_{95} \rightarrow 1.906u$. En este caso, U'_{95} define un intervalo que tiene un nivel de confianza de solamente un 91.7 por ciento, en tanto que U_{95} define un intervalo del 95 por ciento. Este caso se aproxima, en la práctica, cuando las componentes obtenidas a partir de estimaciones de límites inferior y superior son dominantes, numerosas, y tienen valores $u_i^2(y) = c_i^2 a_i^2/3$ de tamaño comparable.

2. Para una distribución normal, el factor de cobertura $k = \sqrt{3} = 1.732$ define un intervalo con nivel de confianza $p = 91.573\%$ por ciento. Este valor de p es bastante usable en el sentido de que es, en comparación con cualquier otro valor, ópticamente independiente de pequeñas desviaciones de la normalidad de las magnitudes de entrada.

G.5.3 Ocasionalmente, una magnitud de entrada X_i , se distribuye asimétricamente - las desviaciones de un signo alrededor su valor esperado son más probables que las desviaciones del signo opuesto (véase 4.3.8). A pesar de que esto no establece una diferencia para la evaluación de la incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la estimación x_i de X_i , y por tanto en la evaluación de $u_c(y)$, sin embargo, sí puede afectar el cálculo de U .

Es usualmente conveniente proporcionar un intervalo simétrico, $Y = y \pm U$, a menos que el intervalo sea tal que exista un costo diferencial entre las desviaciones de un signo con respecto a las del otro. Si la asimetría de X_i causa solamente una pequeña asimetría en la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de la medición y y su incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$, la probabilidad perdida en un lado al establecer un intervalo simétrico es compensada por la probabilidad ganada en el otro lado. La alternativa es proporcionar un intervalo que sea simétrico en probabilidad (y por tanto, asimétrico en U): la probabilidad de que Y se encuentre por debajo del límite inferior $y - U_-$ es igual a la de que se encuentre por encima del límite superior $y + U_+$. Pero con la finalidad de establecer tales límites, es necesario conocer más información que simplemente las estimaciones y y $u_c(y)$ (y por tanto más información que las estimaciones x_i y $u(x_i)$ de cada magnitud de entrada X_i).

G.5.4 La evaluación de la incertidumbre expandida U_p , dada aquí en términos de $u_c(y)$, ν_{eff} y el factor $t_p(\nu_{eff})$ a partir de la distribución t es únicamente una aproximación y tiene, por tanto, sus limitaciones. La distribución de $(y - Y) / u_c(y)$ está dada por la distribución t solamente si la distribución de Y es normal, la estimación y y su incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ son independientes, y si la distribución de $u_c^2(y)$ es una distribución χ^2 . La introducción de ν_{eff} en la ecuación (G.2b), tiene que ver únicamente con el último problema proporcionando una aproximada distribución χ^2 para $u_c^2(y)$; la otra parte del problema, que surge de la no normalidad de la distribución de Y , requiere de la consideración de momentos de orden superior, además de la varianza.

G.6 Resumen y conclusiones

G.6.1 El factor de cobertura k_p , que proporciona un intervalo con un nivel de confianza p cercano a un nivel especificado puede encontrarse únicamente si existe un extenso conocimiento de la distribución de probabilidad de cada magnitud de entrada y si esas distribuciones son combinadas para obtener la distribución de la magnitud de salida. Las estimaciones de entrada x_i y sus incertidumbres estándar $u(x_i)$ por sí mismas son insuficientes para este propósito.

G.6.2 Dado que la gran cantidad de cálculos necesarios para combinar las distribuciones de probabilidad, raramente se justifican por la extensión y la confiabilidad de la información disponible, entonces puede aceptarse una aproximación a la distribución de la magnitud de salida. Basándose en el Teorema del Límite Central, es, usualmente, suficiente asumir que la distribución de probabilidad de $(y - Y) / u_c(y)$ es la distribución t , y considerar que $k_p = t_p(v_{eff})$, con el factor t sustentado en los grados de libertad efectivos v_{eff} de $u_c(y)$ obtenidos a partir de la fórmula de Welch-Satterthwaite, ecuación (G.2b).

G.6.3 Para obtener v_{eff} de la ecuación (G.2b) se requiere conocer los grados de libertad v_i para cada componente incertidumbre estándar. Para la componente obtenida de una evaluación de Tipo A, v_i se obtiene a partir del número de observaciones repetidas independientes sobre las que se basa la correspondiente estimación de entrada y el número de magnitudes independientes determinadas a partir de estas observaciones (véase G.3.3). Para una componente obtenida de una evaluación de Tipo B, v_i se obtiene de la confiabilidad atribuida, de manera razonable, al valor de tal componente [véase G.4.2 y ecuación (G.3)].

G.6.4 Así el siguiente es un resumen del método preferido para el cálculo de una incertidumbre expandida $U_p = k_p u_c(y)$, la cual se pretende que proporcione un intervalo $Y = y \pm U_p$ que tiene un nivel aproximado de confianza p :

- 1) Obtener y y $u_c(y)$ como se describe en los capítulos 4 y 5.
- 2) Calcular v_{eff} a partir de la fórmula de Welch-Satterthwaite, ecuación (G.2b) (la que se repite aquí para fácil referencia)

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^2(y)}{v_i}} \quad \dots(G.3)$$

Si $u(x_i)$ se obtiene a partir de una evaluación de Tipo A, determinar v_i como se bosqueja en G.3.3. Si $u(x_i)$ se obtiene a partir de una evaluación de Tipo B y puede considerarse exactamente conocida, lo cual ocurre frecuentemente en la práctica, entonces $v_i \rightarrow \infty$; en cualquier otro caso, hay que estimar v_i a partir de la ecuación (G.3).

- 3) Obtener el factor t , $t_p(v_{\text{eff}})$, para el nivel de confianza p deseado a partir de la tabla G.2. Si v_{eff} no es un entero puede interpolarse o truncarse al entero menor más próximo.
- 4) Tomar $k_p = t_p(v_{\text{eff}})$ y calcular $U_p = k_p u_c(y)$

G.6.5 En ciertas situaciones, las cuales no deben ocurrir muy frecuentemente en la práctica, las condiciones requeridas por el Teorema del Límite Central pueden no ser bien satisfechas y la aproximación de G.6.4 pueden conducir a un resultado inaceptable. Por ejemplo, si $u_c(y)$ es dominada por una componente de la incertidumbre evaluada a partir de una distribución rectangular cuyos límites se asumen exactamente conocidos, es posible que [si $t_p(v_{\text{eff}}) > \sqrt{3}$] $y + U_p$ y $y - U_p$, los límites superior e inferior del intervalo definido por U_p , puedan quedar ubicados fuera de los límites de la distribución de probabilidad del mensurando Y . Tales casos deben ser considerados de manera particular aunque en algunas ocasiones es posible calcular una aproximación analítica (haciendo, por ejemplo, la convolución de una distribución normal con una distribución rectangular [10])

G.6.6 Las siguientes condiciones prevalecen en muchas mediciones prácticas en una gran gama de especialidades:

la estimación y del mensurando Y se obtienen a partir de las estimaciones x_i de un número significativo de magnitudes de entrada X_i que pueden describirse mediante distribuciones de probabilidad de "buen comportamiento", tales como las distribuciones normal o rectangular:

- las incertidumbres estándar $u(x_i)$ de tales estimaciones, que pueden obtenerse a partir de evaluaciones de Tipo A o de Tipo B, contribuyen en magnitudes similares a la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ del resultado de la medición y ;
- es adecuada la aproximación lineal implicada por la ley de propagación de la incertidumbre (véase 5.1.2 y E.3.1);
- la incertidumbre de $u_c(y)$ es razonablemente pequeña debido a que hay un gran número de grados efectivos de libertad ν_{eff} , digamos mayores que 10.

Bajo tales circunstancias, la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de la medición y y su incertidumbre estándar combinada puede suponerse normal debido al Teorema del Límite Central; $u_c(y)$ puede ser considerada como una estimación razonablemente confiable de la desviación estándar de tal distribución normal debido al considerable tamaño de ν_{eff} . Entonces, basándose en el análisis de este anexo, enfatizando la naturaleza aproximada del proceso de evaluación de la incertidumbre y la imposibilidad práctica de tratar de distinguir entre intervalos que tienen niveles de confianza que difieren en uno o dos por ciento, puede hacerse lo siguiente:

Elegir $k=2$ y suponer que $U = 2u_c(y)$ define un intervalo cuyo nivel de confianza es aproximadamente el 95 %; ó, para aplicaciones más críticas, elegir $k=3$ y suponer que $U = 3u_c(y)$ define un intervalo cuyo nivel de confianza es aproximadamente 99 %.

Aunque esta aproximación debe ser adecuada para muchas mediciones prácticas, su aplicabilidad a alguna medición en particular dependerá de qué tan cercano esté $k=2$ de $t_{95}(\nu_{\text{eff}})$ o $k=3$ de $t_{99}(\nu_{\text{eff}})$; esto es de qué tan cercano esté el nivel de confianza del intervalo definido por $U = 2u_c(y)$ ó $U = 3u_c(y)$ al 95 ó 99%, respectivamente. Aunque para $\nu_{\text{eff}} = 11$, $k=2$ y $k=3$ subestiman el valor de $t_{95}(11)$ y $t_{99}(11)$ por alrededor de únicamente 10 y 4%, respectivamente (véase la tabla G.2) esto puede no ser aceptable en algunos casos. Además para todos los valores de ν_{eff} mayores que 13, $k=3$ produce un intervalo con un nivel de confianza mayor que 99 por ciento (véase la Tabla G.2, que también muestra que para $\nu_{\text{eff}} \rightarrow \infty$ los niveles de confianza de los intervalos producidos por $k=2$ y $k=3$ son 95.45 y 99.73%, respectivamente). Entonces, en la práctica, el tamaño de ν_{eff} y lo que se requiere de la incertidumbre expandida determinarán si esta aproximación puede ser utilizada o no.

Tabla G.2

Valores de $t_p(v)$ de la distribución t para v grados de libertad que definen un intervalo $-t_p(v)$ a $+t_p(v)$ que incluyen la fracción p de la distribución

Grados de libertad v	Fracción p en porcentaje					
	68,27 ^(a)	90	95	95,45 ^(a)	99	99,73 ^(a)
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,70	2,03	2,07	2,72	3,23
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

(a) Para una magnitud z descrita mediante una distribución normal con esperanza μ_z y desviación estándar σ_z , el intervalo $\mu_z \pm k\sigma_z$ incluye la fracción $p=68,27; 95,45$ y $99,73\%$ de la distribución para $k=1; 2$ y 3 , respectivamente.

ANEXO 9

NORMA TECNICA PERUANA ISO/IEC 5725 1999 PARTE I

**NORMA TÉCNICA
PERUANA**

**NTP-ISO 5725-1
1999**

Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales-INDECOPI
Calle De la Prosa 138. San Borja (Lima 41) Apartado 145

Lima, Perú

EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISION) DE LOS METODOS Y RESULTADOS DE MEDICION - Parte 1: Principios y definiciones generales

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions

(EQV. ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions)

**1999-12-09
1ª Edición**

R. 0072-99-INDECOPI/CRT. Publicada el 99-12-29

I.C.S. 0.3.120.30

Descriptores: Exactitud, definiciones, generalidades, medida, reproducibilidad, análisis estadísticos, resultados de ensayos, ensayos

Precio basado en 36 páginas

ESTA NORMA ES RECOMENDABLE

ÍNDICE

	página
ÍNDICE	
PREFACIO	ii
INTRODUCCIÓN	iii
1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACION	
2. REFERENCIAS NORMATIVAS	
3. DEFINICIONES	
4. IMPLICACIONES PRÁCTICAS DE LAS DEFINICIONES PARA EXPERIMENTOS DE EXACTITUD	
4.1 Método de medición Normalizados	9
4.2 Experimentos de exactitud	
4.3 Materiales para ensayos idénticos	
4.4 Intervalos cortos de tiempo	10
4.5 Laboratorios participantes	11
4.6 Condiciones de la observación	11
5. MODELO ESTADÍSTICO	
5.1 Modelo básico	12
5.2 Relación entre el modelo básico y la precisión	15
5.3 Modelos alternativos	
6. CONSIDERACIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL CUANDO SE ESTIMA LA EXACTITUD	
6.1 Planificación de un experimento de exactitud	16
6.2 Método de medición Normalizado	16
6.3 Selección de laboratorios para el experimento de exactitud	17
6.4 Selección de materiales a ser usados para el experimento de exactitud	23
7. UTILIZACIÓN DE DATOS DE EXACTITUD	
7.1 Publicación de valores de veracidad y precisión	
7.2 Aplicaciones prácticas de los valores de veracidad y precisión	

PREFACIO

A. RESEÑA HISTÓRICA

A.1 La presente Norma Técnica Peruana fue elaborada por el Comité Técnico de Normalización Permanente de Aplicación de Métodos Estadísticos, mediante el Sistema 1 o de Adopción, durante los meses de febrero de 1998 a febrero de 1999, utilizó como antecedente a la Norma ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1: General principles and definitions.

A.2 El Comité Técnico de Normalización Permanente de Aplicación de Métodos Estadísticos presentó a la Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales - CRT-, con fecha 99-05-12, el PNTP ISO 5725-1:1999, para su revisión y aprobación, fue oficializada como Norma Técnica Peruana NTP-ISO 5725-1:1999 Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición. Parte 1: Principios y definiciones generales. 1ª Edición el 29 de diciembre de 1999.

A.3 La NTP-ISO 5725-1:1999 es equivalente a la norma ISO 5725-1:1994. Esta Norma Técnica Peruana presenta cambios editoriales referidos principalmente a terminología empleada propia del idioma español y ha sido estructurada de acuerdo a las Guías Peruanas GP 001:1995 y GP 002:1995.

A.4 La NTP-ISO 5725, bajo el título general Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición, consta de las siguientes partes:

Parte 1: Principios y definiciones generales.

Parte 2: Método básico para determinar la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medición normalizado

Parte 3: Medidas intermedias de la precisión de un método de medición normalizado

Parte 4: Métodos básicos para determinar la veracidad de un método de medición normalizado

Parte 5: Métodos alternativos para determinar la precisión de un método de medición normalizado

Parte 6: Uso en la práctica de los valores de exactitud

Los Anexos A y B forman una parte integral de esta norma NTP-ISO 5725-1. El Anexo C es solo de información.

ANEXOS

A	Simbolos y abreviaciones utilizados en NTP-ISO 5725	30
B	Cuadros de incertidumbres para medidas de precisión	35
C	Bibliografía	36

B. INSTITUCIONES QUE PARTICIPARON EN LA ELABORACIÓN DE LA NORMA TÉCNICA PERUANA

Secretaría Red Nacional de Laboratorios Acreditados

Secretario Julia Canchucaja

Coordinadora de Grupo Marisol Rosenberg

ENTIDAD REPRESENTANTE

DIGESA Hilda Sosa

SGS del Peru S.A. Marisol Rosenberg

Bureau Veritas Rosalinda Baca

INASSA Rosa Kishimoto

SAT Elba Matta

Pontificia Universidad Católica del Perú Manuel Serrano

Ministerio de Pesquería Jorge Canepa

Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales Agustín Luna

---0000000---

INTRODUCCIÓN

La NTP- ISO 5725 usa dos términos "veracidad" y "precisión" para describir la exactitud de un método de medición. "Veracidad" se refiere al grado de concordancia entre la media aritmética de un gran número de resultados del ensayo y el valor de referencia verdadero o aceptado. La "precisión" se refiere al grado de dispersión entre los resultados del ensayo.

La necesidad de considerar la "precisión" surge porque los ensayos realizadas en materiales probablemente idénticos y en circunstancias probablemente idénticas, generalmente no producen resultados idénticos. Esto se atribuye a errores aleatorios inevitables inherentes a cada procedimiento de medición; los factores que influyen en el resultado de una medición no pueden ser controlados completamente. En la interpretación práctica de los datos de la medición se debe considerar esta variabilidad. Por ejemplo, la diferencia entre un resultado del ensayo y un valor referencial podría estar dentro del alcance de los errores aleatorios inevitables, cuando no se ha establecido una desviación real del valor referencial. De igual manera, la comparación de los resultados del ensayo de dos lotes de material no indicará una diferencia fundamental en la calidad si la diferencia entre ellos puede ser atribuida a la variación inherente en el procedimiento de medición.

Diferentes (además de las variaciones entre elementos supuestamente idénticos) pueden contribuir a la variabilidad de los resultados de un método de medición, incluyendo:

- a) el operador;
- b) el equipo usado;
- c) la calibración del equipo;
- d) el ambiente (temperatura, humedad, contaminación del aire, etc.)
- e) el tiempo transcurrido entre las mediciones.

La variabilidad entre las mediciones realizadas por los diferentes operadores y/o con equipos diferentes generalmente será mayor que la variabilidad entre las mediciones realizadas en un intervalo corto de tiempo por un único operador que usa el mismo equipo.

El término general para variabilidad entre mediciones repetidas es la precisión. Para efectos prácticos de describir la variabilidad de un método ha sido necesario usar dos condiciones de precisión llamadas repetibilidad y reproducibilidad. Bajo condiciones de

repetibilidad, los factores desde a) hasta e) ya enumerados son considerados constantes y no contribuyen con la variabilidad, mientras bajo condiciones de reproducibilidad varían y contribuyen con la variabilidad de los resultados del ensayo. Por lo tanto la repetibilidad y la reproducibilidad son los dos extremos de la precisión, el primero describe la variabilidad mínima y el segundo, la máxima en los resultados. También se conciben otras condiciones intermedias entre estas dos condiciones extremas de la precisión, cuando se permite que uno o varios de los factores desde a) hasta e) varíen, y se usa en ciertas circunstancias específicas. Generalmente, la precisión se expresa en términos de las desviaciones estándar.

La "veracidad" de un método de medición es de interés cuando es posible concebir un valor verdadero para la propiedad que está siendo medida. Si bien, para algunos métodos de medición, el valor verdadero no puede conocerse con exactitud, quizá sea posible tener un valor de referencia aceptado para la propiedad que está siendo medida; por ejemplo, si los materiales de referencia apropiados están disponibles, o si el valor de referencia aceptado puede ser establecido por referencia a otro método de medición o mediante la preparación de una muestra conocida. La veracidad del método de medición puede ser investigada al comparar el valor de referencia aceptado con el nivel de los resultados dados por el método de medición. La veracidad se expresa normalmente en función del sesgo. El sesgo puede surgir, por ejemplo, en el análisis químico si el método de medición no logra extraer todo un elemento, o si la presencia de un elemento interfiere en la determinación del otro.

El término general exactitud se usa en la NTP-ISO 5725 para referirse a la veracidad y precisión.

El término exactitud en un momento se usó para cubrir sólo el componente ahora llamado veracidad, pero estuvo claro que para muchas personas debe implicar el desplazamiento de un resultado de un valor de referencia, debido a los efectos aleatorios y sistemáticos.

Durante mucho tiempo, el término sesgo se usó para asuntos estadísticos, pero debido a que causó ciertas objeciones filosóficas entre los miembros de algunas profesiones (médicos y abogados), la solución a este problema fue enfatizar el término sesgo asociándolo al término veracidad.

EXACTITUD (VERACIDAD PRECISIÓN) DE RESULTADOS Y MÉTODOS DE MEDICIÓN. Parte 1 Principios y definiciones generales

1. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Técnica Peruana tienen por finalidad lo siguiente:

- a) esbozar los principios generales para ser comprendidos al momento de evaluar la exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición, y sus aplicaciones, para establecer estimaciones prácticas de las diversas medidas experimentales (NTP-ISO 5725-1);
- b) proporcionar un método básico para estimar las dos medidas extremas de la precisión de los métodos de medición experimentales (NTP-ISO 5725-2);
- c) proporcionar un procedimiento para obtener medidas intermedias de precisión dadas las circunstancias en las que se apliquen y los métodos para estimarlas (NTP-ISO 5725-3)
- d) proporcionar métodos básicos para determinar la veracidad de un método de medición (NTP-ISO 5725-4);
- e) proporcionar algunas alternativas para los métodos básicos, estipulados en NTP-ISO 5725-2 y NTP-ISO 5725-4, para determinar la precisión y veracidad de los métodos de medición que serán usados bajo ciertas circunstancias (NTP-ISO 5725-5);
- f) presentar algunas aplicaciones prácticas de estas medidas de veracidad y precisión (NTP-ISO 5725-6).

Esta parte de la NTP-ISO 5725 trata exclusivamente los métodos de medición que generan mediciones sobre una escala continua y brindan un único valor como resultado del ensayo aun si este único valor pueda ser el resultado del cálculo de un conjunto de observaciones.

Esta NTP-ISO 5725-1 define los valores que describen, en términos cuantitativos, la capacidad de un método de medición para generar un resultado correcto (veracidad) o repetir un resultado dado (precisión). Por lo tanto, existe una implicancia de que se está midiendo exactamente la misma cosa, exactamente de la misma manera, y que el proceso de medición está bajo control.

Esta parte de la NTP-ISO 5725 puede ser aplicado a una amplia variedad de materiales, incluidos líquidos, polvos y objetos sólidos, elaborados o naturales, a condición de que se otorgue la debida consideración a cualquier heterogeneidad del material.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Técnica Peruana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda Norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos en base a ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones recientes de las normas citadas seguidamente. El Organismo Peruano de Normalización posee la información de las Normas Técnicas Peruanas en vigencia en todo momento.

2.1 Normas Técnicas Peruanas

- | | | |
|-------|---------------------|---|
| 2.1.1 | NTP-ISO 5725-2:1994 | EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN Y RESULTADOS. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medición normalizado |
| 2.1.2 | NTP-ISO 5725-4:1994 | EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE LOS MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN. Parte 4: Métodos básicos para la determinación de la veracidad de un método de medición normalizado |
- 2.2 Norma Técnica Internacional

2.2 Normas Técnicas Internacionales

2.2.1 ISO 3534-1:1993 Statistics – Vocabulary and symbols- Part 1: Probability and general statistical terms.

2.2.2 ISO 5725-3:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and result-Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.

3. DEFINICIONES

Para propósitos de esta parte de la NTP- ISO 5725, se aplican las siguiente definiciones:

Algunas definiciones se toman de la norma ISO 3534-1.

En el anexo A, se presentan los símbolos usados en esta parte de la NTP- ISO 5725.

3.1 **valor observado:** Es el valor, de una característica, obtenido como resultado de una única observación.

[ISO 3534-1]

3.2 **resultado del ensayo:** Es el valor, de una característica, obtenido al realizar un método de ensayo específico.

NOTA 1 El método de ensayo deberá especificar que se hagan una o una serie de observaciones individuales y que su promedio u otra función apropiada (como la mediana o la desviación estándar) reporten como resultado del ensayo. Quizá también se necesite aplicar correcciones estándares, como corrección de los volúmenes de gas a temperatura y presión estándar. Por lo tanto un resultado de ensayo puede ser un resultado calculado a partir de varios valores observados. En un caso sencillo, resultado del ensayo es el valor observado propiamente dicho.

[ISO 3534-1]

3.3 nivel de ensayo en un experimento de precisión: Es el promedio general de los resultados del ensayo de todos los laboratorios para un material particular o espécimen ensayado.

3.4 celda en un experimento de precisión: Son los resultados del ensayo en un único nivel obtenido por un laboratorio.

3.5 valor de referencia aceptado: Es el valor que sirve como una referencia acordada para la comparación, y que se deriva como:

- a) un valor teórico o establecido, basado en principios científicos,
- b) un valor asignado o certificado, basado en el trabajo experimental de alguna organización nacional o internacional;
- c) un consenso o valor certificado, basado en el trabajo experimental colaborativo auspiciado por un grupo científico o de ingeniería;
- d) cuando a), b) y c) no están disponibles, la expectativa de la cantidad (cuantificable) será la media de una población específica de mediciones

[ISO 3534-1]

3.6 exactitud: Es el grado de aproximación entre un resultado del ensayo y el valor de referencia aceptado.

NOTA 2 El término exactitud, cuando se aplica a un conjunto de resultados del ensayo, incluye una combinación de los componentes aleatorios y un error sistemático común o componente del sesgo.

[ISO 3534-1]

3.7 veracidad: Es el grado de aproximación entre el valor promedio obtenido de una larga serie de resultados del ensayo y un valor de referencia aceptado.

NOTAS

3 La medida de veracidad generalmente se expresa en función del sesgo

4 La veracidad ha sido denominada como "exactitud de la media". Este uso no es recomendado.

[ISO 3534-1]

3.8 sesgo: Es la diferencia entre la expectativa de los resultados del ensayo y un valor de referencia aceptado.

NOTA 5 El sesgo es el error sistemático total en oposición al error aleatorio. Un sesgo puede ser positivo o negativo. Los componentes sistemáticos de error pueden contribuir al sesgo. Una gran diferencia sistémica con el valor de referencia aceptado es reflejada por un valor de sesgo más alto.

[ISO 3534-1]

3.9 sesgo del laboratorio: Es la diferencia entre la expectativa de los resultados del ensayo de un laboratorio específico y un valor de referencia aceptado.

3.10 sesgo del método de medición: Es la diferencia entre la expectativa de los resultados del ensayo obtenidos de todos los laboratorios que usan ese método y un valor de referencia aceptado.

NOTA 6 Un ejemplo de esto en la práctica sería cuando un método intenta medir el contenido de azufre de un compuesto y no logra extraer todo el azufre, lo cual otorga un sesgo negativo de medición. El sesgo del método de medición se mide por el desplazamiento del promedio de los resultados de un gran número de diferentes laboratorios que usan el mismo método. El método de medición puede ser diferente a diferentes niveles.

3.11 componente de sesgo del laboratorio: Es la diferencia entre el sesgo del laboratorio y el sesgo del método de medición.

NOTAS

7 El componente de sesgo del laboratorio es específico para un laboratorio dado y condiciones de medición dentro del laboratorio, y también puede ser diferente a diferentes ensayos.

8 El componente de sesgo del laboratorio es relativo al resultado promedio global, verdadero o de referencia.

3.12 precisión: Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos independientemente bajo condiciones estipuladas.

NOTAS

9 La precisión sólo depende de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o el específico.

10 La medida de precisión se expresa usualmente en términos de la imprecisión y se calcula con una desviación estándar de los resultados del ensayo. Una menor precisión está reflejada por una mayor desviación estándar.

11 "Los resultados del ensayo obtenidos independientemente" se refieren a los resultados obtenidos de manera que no han sido influenciados por cualquier resultado anterior en el mismo o similar objeto de ensayo. Las medidas cuantitativas de precisión dependen críticamente de las condiciones estipuladas. Las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad son situaciones particulares o condiciones extremas.

[ISO 3534-1]

3.13 repetibilidad: Es la precisión bajo condiciones de repetibilidad.

[ISO 3534-1]

3.14 condiciones de repetibilidad: Son las condiciones donde los resultados de ensayo se obtienen independientemente, con el mismo método sobre materiales de ensayo idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador que usa el mismo equipo en intervalos cortos del tiempo.

[ISO 3534-1]

3.15 desviación estándar de la repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados del ensayo obtenidos en condiciones de repetibilidad.

NOTAS

12 Es una medida de dispersión de la distribución de los resultados del ensayo bajo condiciones de repetibilidad.

13 De igual manera, la "variancia de la repetibilidad" y el "coeficiente de variación de la repetibilidad" podrían ser definidos y usados como medidas de dispersión de los resultados del ensayo bajo condiciones de repetibilidad.

[ISO 3534-1]

3.16 límite de repetibilidad: Es el valor menor o igual a la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo obtenidos en condiciones de repetibilidad que se pueden encontrar con una probabilidad del 95%.

NOTA 14 El símbolo usado es r .

[ISO 3534-1]

3.17 reproducibilidad: Es la precisión bajo condiciones de reproducibilidad.

[ISO 3534-1]

3.18 condiciones de reproducibilidad: Son las condiciones donde los resultados del ensayo son obtenidos con el mismo método sobre materiales de ensayo idénticos en diferentes laboratorios con diferentes operadores usando equipos diferentes.

[ISO 3534-1]

3.19 desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de la prueba obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad.

NOTAS

15 Es una medida de la dispersión de la distribución de los resultados del ensayo bajo condiciones de reproducibilidad.

16 De igual manera la "variancia de reproducibilidad" y el "coeficiente de variación de reproducibilidad" podrían ser definidas y usadas como medidas de dispersión de los resultados del ensayo bajo condiciones de reproducibilidad.

[ISO 3534-1]

3.20 **límite de reproducibilidad:** Es el valor por debajo del cual se espera encuentre la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo obtenidos en condiciones de reproducibilidad con una probabilidad del 95 %.

NOTA 17 El símbolo usado es R .

[ISO 3534-1]

3.21 **valor atípico:** Es el valor de un conjunto de valores que es inconsistente con respecto a otros valores de ese conjunto.

NOTA 18 La NTP-ISO 5725-2 especifica las pruebas estadísticas y el nivel de significación que debe usarse para identificar los valores atípicos en los experimentos de veracidad y precisión.

3.22 **experimento colaborativo de evaluación:** Experimento entre laboratorios en el cual se evalúa el desempeño de cada laboratorio usando el mismo método de medición normalizada en materiales idénticos.

NOTAS

19 Las definiciones presentadas en 3.16 y 3.20 se aplican a los resultados que varían en una escala continua. Si el resultado del ensayo es discreto o redondeado, el límite de repetibilidad y límite de reproducibilidad, como ya se definió, son el valor por debajo o igual al cual se espera encuentre la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo con una probabilidad de no menos del 95 %.

20 Las definiciones presentadas en 3.8 a 3.11, 3.15, 3.16, 3.19 y 3.20 se refieren a los valores teóricos que en la realidad permanecen desconocidos. Los valores para las desviaciones estándar de reproducibilidad y repetibilidad y el sesgo determinados por el experimento (según se describe en NTP-ISO 5725-2 y NTP-ISO 5725-4) son, en términos estadísticos, los estimados de estos valores y como tales están sujetos a errores. En consecuencia, por ejemplo los niveles de probabilidad asociados con los límites r y R no serán exactamente 95 %. Se aproximarán a 95 % cuando muchos laboratorios hayan tomado parte en el experimento de precisión, pero pueden ser considerablemente diferentes de 95 % cuando hayan participado menos de 30 laboratorios. Esto es inevitable pero disminuye la utilidad práctica ya que están principalmente diseñados para servir como herramientas para juzgar si la diferencia entre los resultados podría atribuirse a incertidumbres aleatorias inherentes al método de medición o no. Son sospechosas diferencias mayores al límite de repetibilidad r o límite de reproducibilidad R .

21 Los símbolos r y R ya son de uso general para otras finalidades; en ISO 3534-1 r se recomienda para el coeficiente de correlación y R (o R^2) para el rango de una única serie de observaciones. Sin embargo, no debe haber confusión si los términos completos de límite de repetibilidad r y límite de reproducibilidad R son usados cuando hay posibilidad de un malentendido en particular cuando son citados en las normas.

4. IMPLICACIONES PRÁCTICAS DE LAS DEFINICIONES EXPERIMENTOS DE EXACTITUD

4.1 Método de medición normalizado

4.1.1 Para que las mediciones se realicen de la misma manera, el método de medición debe estar normalizado. Todas las mediciones se llevarán a cabo según ese método normalizado. Esto significa que tiene que haber un documento escrito que describa detalladamente cómo se llevará a cabo la medición. De preferencia incluir una descripción sobre cómo debe obtenerse y prepararse el espécimen de medición.

4.1.2 La existencia de un método documentado de medición implica la existencia de una organización responsable del establecimiento del método de medición bajo estudio.

NOTA 22 El método de medición normalizado se trata en mayor detalle en 6.2.

4.2 Experimento de exactitud

4.2.1 Las medidas de exactitud (veracidad y precisión) deben ser determinadas a partir de una serie de resultados de ensayos presentados por los laboratorios participantes organizados en un panel de expertos establecidos específicamente para ese propósito.

A este experimento entre laboratorios se le conoce como "experimento de exactitud". Este experimento de exactitud también puede ser referido como "experimento de precisión", "experimento de veracidad" según su propósito. Si el propósito es determinar la veracidad, el experimento de precisión debe haberse completado anteriormente o deberá completarse simultáneamente.

Los estimados de la exactitud derivados de este experimento siempre deben citarse como válidos sólo para ensayos realizados según el método de medición normalizado.

4.2.2 A menudo, un experimento de exactitud puede considerarse un experimento práctico de la adecuación del método de medición normalizado. Uno de los propósitos principales de la normalización es eliminar las diferencias entre los usuarios (laboratorios) como sea posible. Los datos proporcionados por un experimento de exactitud revelan

qué grado de efectividad se ha logrado este propósito. Las diferencias pronunciadas en las variancias dentro de los laboratorios (véase capítulo 8) o entre las medias de los laboratorios pueden indicar que el método de medición normalizado todavía no está lo suficientemente detallado y que posiblemente puede ser mejorado. En ese caso, esto debe ser reportado a la entidad normalizadora con una solicitud de investigación adicional.

Materiales de ensayo Idénticos

4.3.1 En un experimento de exactitud, las muestras de un material específico o especímenes de un producto específico son enviadas de un punto central a varios laboratorios en diferentes lugares, diferentes países, o incluso diferentes continentes. La definición de condiciones de repetibilidad (3.14) señala que las mediciones en estos laboratorios se realicen en materiales de ensayo idénticos, refiriéndose al momento real en que se realizan estas mediciones. Para lograr esto, deben cumplirse dos condiciones diferentes:

- a) las muestras tienen que ser idénticas cuando son entregadas a los laboratorios;
- b) las muestras deben permanecer idénticas durante el transporte y durante los diferentes intervalos de tiempo que pueden transcurrir antes de que las mediciones realmente se realicen.

Al momento de organizar los experimentos de exactitud, se deben considerar cuidadosamente ambas condiciones.

NOTA 23 La selección del material se trata en mayor detalle en 5.4..

4.4 Intervalos cortos de tiempo

4.4.1 De acuerdo a la definición de condiciones de repetibilidad (3.14), las mediciones para determinar la repetibilidad deben hacerse en condiciones de operación constante, es decir durante el tiempo cubierto por las mediciones; factores como aquellos enumerados en la introducción deben ser constantes. En particular, el equipo no debe ser recalibrado entre las mediciones a menos que esto sea una parte esencial de cada medición. En la práctica, los ensayos en condiciones de repetibilidad deben conducirse en un periodo de tiempo tan corto como sea posible para minimizar los cambios en aquellos factores (ambientales) que no siempre pueden ser constantes.

4.4.2 También hay una segunda consideración la cual puede afectar transcurrido entre las mediciones; asumiéndose que los resultados son independientes (teme que los resultados anteriores puedan influir en los resultados posteriores de así, se reduzca el cálculo de la variancia de repetibilidad), quizá sea necesario preparar especímenes separadas codificadas de tal manera que un operador no conozca supuestamente idénticos. Se darán instrucciones con respecto al orden en el que se medirán aquellas muestras y probablemente ese orden será aleatorizado para que muestras "idénticas" no se midan juntas. Esto quizá signifique que el intervalo entre las mediciones repetidas pueda frustrar el objeto de un intervalo corto o al menos que las mediciones sean de tal naturaleza que toda la serie de mediciones se complete en un intervalo corto de tiempo. Debe prevalecer el sentido común.

4.5 Laboratorios participantes

4.5.1 Una suposición básica que constituye la base de esta parte de la ISO 5725 es que, para un método de medición normalizado, la repetibilidad será aproximadamente, la misma para todos los laboratorios que aplican el método normalizado. De esta manera, es permisible establecer una desviación de repetibilidad promedio común que será aplicable a cualquier laboratorio. Si cualquier laboratorio puede realizar una serie de mediciones bajo condiciones de repetibilidad, y puede llegar a un estimado de su propia desviación de repetibilidad para el método de medición y compararlo con el valor estándar de repetibilidad, el procedimiento es tratado en la ISO 5725-6

4.5.2 Los valores definidos desde 3.8 hasta 3.20 en teoría se aplican a los laboratorios que tienen probabilidad de realizar el método de medición. En la práctica, se determinan a partir de una muestra de esta población de laboratorios. Se presentan mayores detalles de la selección de esta muestra. Siempre que se sigan las instrucciones dadas con respecto al número de laboratorios que deben ser incluidos y el número de mediciones que deben realizar, los estimados resultantes de la precisión serán suficientes. Sin embargo, si en el futuro se vuelve evidente que los laboratorios participantes no fueron, o ya no son, verdaderos representantes de los laboratorios que usan el método de medición normalizado, entonces debe repetirse la medición.

4.6 Condiciones de observación

4.6.1 En la introducción se enumeran los factores que contribuyen a la variación de los valores observados obtenidos dentro de un laboratorio, como tiempo

equipo (cuando las observaciones en diferentes momentos incluyen los efectos debido al cambio de las condiciones ambientales y la recalibración del equipo entre las observaciones). En condiciones de repetibilidad, las observaciones se realizan con todos estos factores constantes, y bajo condiciones de reproducibilidad las observaciones se realizan en diferentes laboratorios, es decir no sólo con todos estos factores variando, sino también con efectos adicionales debido a la diferencia entre los laboratorios en manejo y mantenimiento del laboratorio, control de estabilidad de las observaciones, etc.

4.6.2 En ocasiones, puede resultar útil considerar las condiciones intermedias de precisión, en cuyo caso las observaciones se realizan en el mismo laboratorio pero se permite que varíen uno o varios de los factores de tiempo, operador o equipo. Al establecer la precisión de un método de medición, es muy importante definir las condiciones apropiadas de observación, es decir si los tres factores anteriores deben ser constantes o no.

Además, el tamaño de la variabilidad que surge de un factor dependerá del método de medición. Por ejemplo, en el análisis químico, pueden dominar los factores "operador" y "tiempo"; asimismo, con el microanálisis, pueden dominar los factores "equipo" y "ambiente" y con el ensayo físico, "equipo" y "calibración".

5. MODELO ESTADÍSTICO

5.1 Modelo básico .

Para estimar la exactitud (veracidad y precisión) de un método de medición, es útil asumir que cada resultado del ensayo, y , es la suma de tres componentes.

$$y = m + B + e \quad \dots(1)$$

donde, para la muestra específica ensayada:

- m es la media general (esperada);
- B es el componente del sesgo del laboratorio bajo condiciones de repetibilidad;
- e es el error aleatorio que ocurre en cada medición bajo condiciones de repetibilidad.

5.1.1 Media general, m

5.1.1.1 La media general m es el nivel de ensayo; los especímenes de diferentes purezas de un producto químico, o diferentes materiales (por ejemplo, diferentes tipos de acero), corresponderán a diferentes niveles. En muchas situaciones técnicas, el nivel de ensayo está definido exclusivamente por el método de medición, y no se aplica la noción de un verdadero valor independiente. Sin embargo, en algunas situaciones el concepto de un valor verdadero μ de la propiedad del ensayo quizá sea bueno, como la concentración verdadera de una solución que va a ser valorada. El nivel m no es necesariamente igual al valor verdadero μ .

5.1.1.2 Cuando se examina la diferencia entre los resultados de los ensayos obtenidos por el mismo método de medición, el sesgo del método de medición no tiene ninguna influencia y podrá ser obviado. Sin embargo, al comparar los resultados de un ensayo con un valor especificado en un contrato o norma donde el acuerdo o especificación se refiere al valor verdadero (μ) y no al "nivel del ensayo" (m), al comparar los resultados generados a través de diferentes métodos de medición, se debe considerar el sesgo del método de medición. Si existe un valor verdadero y hay material de referencia adecuado disponible, el sesgo del método de medición puede determinarse según se muestra en la NTP-ISO 5725-4.

5.1.2 Término B

5.1.2.1 Este término se considera constante durante cualquier serie de ensayos idénticos realizados en condiciones de repetibilidad, pero que difiere en valor para ensayos realizados bajo otras condiciones. Cuando los resultados del ensayo se comparan en los mismos dos laboratorios, para ellos es necesario determinar su sesgo relativo, ya sea a partir de sus valores de sesgo individual como fueron determinados durante un experimento de exactitud, o por realizar una prueba privada entre ellos mismos. Sin embargo, a fin de hacer afirmaciones generales en lo referente a las diferencias entre dos laboratorios especificados, o cuando se hacen comparaciones entre dos laboratorios que no han determinado su propio sesgo, se debe considerar una distribución general de los componentes del sesgo del laboratorio. Este fue el razonamiento detrás del concepto de reproducibilidad. Los procedimientos estipulados en NTP-ISO 5725-2 fueron desarrollados asumiendo que la distribución de los componentes de sesgo del laboratorio es aproximadamente normal. En la práctica, ellos trabajan para la mayoría de distribuciones siempre y cuando sean unimodales.

5.1.2.2 La variancia de B es llamada variancia entre laboratorios y se expresa como:

$$\text{var}(B) = \sigma_L^2 \quad \dots(2)$$

donde σ_L^2 incluye las variabilidades entre el operador y entre el equipo.

En el experimento básico de precisión descrito en la NTP-ISO 5725-2, estos componentes no se separan. En la ISO 5725-3 se presentan los métodos para medir el tamaño de algunos de los componentes aleatorios de B .

5.1.2.3 En general, B puede considerarse como la suma de los componentes aleatorios y sistemáticos. No se hace ningún intento para proporcionar una lista exhaustiva de los factores que contribuyen a B , pero se incluyen diferentes condiciones climáticas, variaciones del equipo dentro de las tolerancias del fabricante e incluso diferencias en las técnicas utilizadas para capacitar a los operadores en diferentes lugares.

5.1.3 Término de error e

5.1.3.1 Este término representa un error aleatorio que ocurre en cada resultado del ensayo. Los procedimientos presentados en toda esta parte de la NTP-ISO 5725 se desarrollaron al asumir que la distribución de esta variable de error era aproximadamente normal, pero en la práctica funcionaba para la mayoría de distribuciones siempre y cuando fuese unimodal.

5.1.3.2 Dentro de un único laboratorio, su variancia bajo condiciones de repetibilidad se llama variancia dentro del laboratorio y se expresa como:

$$\text{var}(e) = \sigma_w^2 \quad \dots(3)$$

5.1.3.3 Se puede esperar que σ_w^2 tenga diferentes valores en diferentes laboratorios debido a las diferencias de habilidades entre los operadores, pero en esta parte de NTP-ISO 5725, se asume que para un método de medición apropiadamente normalizado, estas diferencias entre laboratorios deben ser mínimas y que es justificable establecer un valor

común de variancia dentro del laboratorio para todos los laboratorios que usan el método de medición. Este valor común, que es estimado por la media aritmética de las variancias dentro del laboratorio, se conoce como variancia de la repetibilidad y está designado por:

$$\sigma_r^2 = \text{var}(e) = \sigma_{ii}^2 \quad \dots (4)$$

Esta media aritmética se calcula a partir de todos aquellos laboratorios que toman parte en el experimento de exactitud y que permanecen después de haber excluido los datos atípicos.

5.2 Relación entre el modelo básico y la precisión

5.2.1 Cuando se adopta el modelo básico en 5.1, la variancia de repetibilidad mide directamente como la variancia del término de error e , pero la variancia de reproducibilidad depende de la suma de la variancia de repetibilidad y la variancia en laboratorios mencionada en 5.1.2.2.

5.2.2 Se requieren dos cantidades como medidas de precisión, la desviación estándar de la repetibilidad

$$\sigma_r = \sqrt{\text{var}(e)} \quad \dots (5)$$

y la desviación estándar de la reproducibilidad

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2} \quad \dots (6)$$

5.3 Modelos alternativos

Las extensiones al modelo básico se usan cuando es apropiado y se describen en secciones pertinentes de la NTP- ISO 5725.

6. CONSIDERACIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL CUANDO SE ESTIMA LA EXACTITUD

6.1 Planificación de un experimento de exactitud

6.1.1 La planificación real de un experimento para estimar la precisión y/o veracidad de un método de medición normalizado debe estar a cargo de un panel de expertos familiarizados con el método de medición y su aplicación. Al menos un miembro del panel debe tener experiencia en el diseño y análisis estadístico de los experimentos.

6.1.2 Al momento de planificar el experimento, deben considerarse las siguientes preguntas.

- a) ¿Existe una norma satisfactoria disponible para el método de medición?
- b) ¿Cuántos laboratorios deben ser reclutados para que cooperen en el experimento?
- c) ¿Cómo deben reclutarse los laboratorios y qué requisitos deben satisfacer?
- d) ¿Cuál es rango de niveles encontrados en la práctica?
- e) ¿Cuántos niveles deben usarse en el experimento?
- f) ¿Cuáles son los materiales apropiados para representar estos niveles y cómo deben estar preparados?
- g) ¿Qué número de repeticiones debe ser especificado?
- h) ¿Qué plazo debe ser especificado para la finalización de todas las mediciones?
- i) ¿Es el modelo básico 5.1 apropiado, o debe considerarse uno modificado?
- j) ¿Se necesita alguna precaución especial para asegurar que los materiales idénticos sean medidos en el mismo estado en todos los laboratorios?

Estas preguntas son consideradas desde 6.2 hasta 6.4.

6.2 Método de medición normalizado

Como se establece en 3.1, el método de medición bajo investigación será uno que haya sido normalizado. Este método tiene que ser robusto, es decir, las mínimas variaciones en el procedimiento no deben producir inesperadamente grandes cambios en los resultados. Si esto sucediera, deberán tomarse las precauciones o advertencias adecuadas. También es

aconsejable que al momento de desarrollar un método de medición normalizado, se haga todo el esfuerzo para eliminar o reducir el sesgo.

Los procedimientos experimentales similares pueden ser usados para medir la veracidad y precisión de los métodos de medición establecidos y los métodos de medición recientemente normalizados. En el último caso, los resultados obtenidos deben ser considerados como estimados preliminares, ya que la veracidad y la precisión podrían cambiar a medida que los laboratorios adquieran experiencia.

El documento que plantea el método de medición no deberá ser ambiguo e incompleto. Todas las operaciones esenciales con respecto al ambiente del procedimiento, los reactivos y aparatos, control preliminar del equipo y preparación de la muestra de ensayo deben estar incluidas en el método de medición, posiblemente por referencias a otros procedimientos escritos que estén al alcance de los operadores. Se debe especificar la manera del calcular y expresar claramente el resultado del ensayo incluyendo el número de cifras significativas que deben ser reportadas.

6.3 Selección de laboratorios para el experimento de exactitud

6.3.1 Elección de los laboratorios

Desde un punto de vista estadístico, aquellos laboratorios que participan en cualquier experimento para estimar la exactitud deben haber sido elegidos aleatoriamente a partir de todos los laboratorios que usan el método de medición. Los voluntarios quizá no representen una sección transversal realista. Sin embargo, otras consideraciones prácticas, tales como el requisito que los laboratorios participantes sean distribuidos en diferentes continentes o regiones climáticas, puede afectar el patrón de representación.

Los laboratorios participantes no deben estar conformados exclusivamente por aquellos que han adquirido experiencia especial durante el proceso de normalización del método. Tampoco deben estar conformados por laboratorios de referencia especializados para demostrar la exactitud con la cual el método puede funcionar en manos expertas.

El número de laboratorios que debe ser reclutado para participar en un experimento de colaboración interlaboratorio y el número de resultados de ensayo requeridos de cada

laboratorio en cada nivel de ensayo son interdependientes. En las secciones 6.3.2 y 6.3.4 se presenta una guía para decidir cuántos laboratorios deben haber.

6.3.2 Número de laboratorios requeridos para calcular la precisión

6.3.2.1 Las diversas cantidades representadas por el símbolo σ en las ecuaciones (2) a (6) de la cláusula 5 son desviaciones estándares verdaderas cuyos valores no se conocen, por ello se requiere un experimento de precisión para estimarlos. Cuando se hace un estimado (s) de una desviación estándar verdadera (σ), se pueden sacar conclusiones en cuanto al intervalo de σ dentro del cual se encuentre el estimador (s). Este es un problema estadístico bien entendido que es resuelto mediante el uso de la distribución chi-cuadrado y el número de resultados en los cuales se basó el cálculo de s . Una fórmula usada con frecuencia es:

$$P \left[-A < \frac{s - \sigma}{\sigma} < +A \right] = P \quad \dots(7)$$

A menudo A es expresado en términos de porcentaje, lo cual permite afirmar que se puede esperar que las desviaciones estándares estimados (s) estén dentro de A en cualquier lado de la desviación estándar verdadera (σ) con una cierta probabilidad P .

6.3.2.2 Para un único nivel de ensayo, la incertidumbre en la desviación estándar de repetibilidad dependerá del número de laboratorios (p) y el número de resultados del ensayo dentro de cada laboratorio (n). Para la desviación estándar de la reproducibilidad, el procedimiento es más complicado ya que está determinado por dos desviaciones estándares [véase ecuación (6)]. Se requiere un factor extra γ , que represente la proporción de la desviación estándar de la reproducibilidad con respecto a la desviación estándar de la repetibilidad, que es:

$$\gamma = \sigma_r / \sigma_r \quad \dots (8)$$

6.3.2.3 Al asumir un nivel probabilístico P de 95%, se han preparado ecuaciones aproximadas para los valores de A que se presentan a continuación. Las ecuaciones están concebidas para planificar qué cantidad de laboratorios se debe reclutar y para decidir qué cantidad de resultados del ensayo se requerirán de cada laboratorio en cada nivel de ensayo.

Estas ecuaciones no dan límites de confianza y por ello, no deben usarse durante la etapa de análisis para calcular los límites de confianza. Las ecuaciones son las siguientes.

6.3.2.4 Para la repetibilidad

$$A = A_r = 1,96 \sqrt{\frac{1}{2p(n-1)}} \quad \dots(9)$$

Para la reproducibilidad

$$A = A_R = 1,96 \sqrt{\frac{p[1 + n(\gamma^2 - 1)]^2 + (n-1)(p-1)}{2\gamma^4 n^2 (p-1)p}} \quad \dots (10)$$

NOTA 24 Una variación de la muestra que tiene v grados de libertad y variancia esperada puede asumir que tenga aproximadamente una distribución normal con variancia de 2. Las ecuaciones (9) y (10) se derivaron al hacer esta suposición sobre las variancias incluídas en la estimación de σ , y σ_R . La adecuación de la aproximación fue verificada mediante un análisis exacto.

6.3.2.5 El valor de γ no se conoce, pero a menudo existen estimados preliminares disponibles de las desviaciones estándares dentro del laboratorio y las desviaciones estándares entre laboratorios obtenidas durante el proceso de normalización del método de medición. En el cuadro 1 se presentan valores exactos de los porcentajes de incertidumbre para desviaciones estándares de repetibilidad y reproducibilidad con diferentes números de laboratorios (p) y diferentes números de resultados por laboratorio (n). También se presentan en el anexo B.

6.3.3 Número de laboratorios requeridos para estimar el sesgo

6.3.3.1 El sesgo del método de medición, δ , puede ser estimado a partir de:

La incertidumbre de este estimado puede ser expresada por la ecuación:

$$P[\Delta - A_R \sigma_r < \hat{\Delta} < \Delta + A_R \sigma_r] = 0.95 \quad \dots (15)$$

Lo cual indica que el estimado estará dentro de $A_W \sigma_r$ del sesgo verdadero del laboratorio con una probabilidad de 0,95. Aquí la incertidumbre dentro del laboratorio es:

$$A_W = \frac{1,96}{\sqrt{n}} \quad \dots (16)$$

En el cuadro 3 se presentan valores de A_W .

CUADRO 1 – Valores que muestran la incertidumbre de los estimados de las desviaciones estándares de la repetibilidad y reproducibilidad.

No. de Laboratorios <i>p</i>	A_r			A_R								
				$\gamma = 1$			$\gamma = 2$			$\gamma = 5$		
	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4
5	0,62	0,44	0,36	0,46	0,37	0,32	0,61	0,58	0,57	0,68	0,67	0,67
10	0,44	0,31	0,25	0,32	0,26	0,22	0,41	0,39	0,38	0,45	0,45	0,45
15	0,36	0,25	0,21	0,26	0,21	0,18	0,33	0,31	0,30	0,36	0,36	0,36
20	0,31	0,22	0,18	0,22	0,18	0,16	0,28	0,27	0,26	0,31	0,31	0,31
25	0,28	0,20	0,16	0,20	0,16	0,14	0,25	0,24	0,23	0,28	0,28	0,28
30	0,25	0,18	0,15	0,18	0,15	0,13	0,23	0,22	0,21	0,25	0,25	0,25
35	0,23	0,17	0,14	0,17	0,14	0,12	0,21	0,20	0,19	0,23	0,23	0,23
40	0,22	0,16	0,13	0,16	0,13	0,11	0,20	0,19	0,18	0,22	0,22	0,22

$$\delta = \bar{y} - \mu \quad \dots (11)$$

donde

\bar{y} = es la gran media de todos los resultados de la prueba obtenidos por todos los laboratorios en un nivel específico del experimento

μ = es el valor de referencia aceptado

La incertidumbre de este estimado puede ser expresado por la ecuación:

$$P.\delta - A\sigma_R < \delta < \delta + A\sigma_R = 0,95 \quad \dots(12)$$

que muestra que el estimado estará dentro de $A\sigma_R$ del sesgo verdadero del método de medición con una probabilidad de 0,95. En función del factor γ [véase la ecuación (8)]:

En el cuadro 2 se presentan los valores de A.

$$A = A_r = 1,96 \frac{n(y^2 - 1) + 1}{y^2 pn} \quad \dots (13)$$

6.3.3.2 El sesgo del laboratorio, Δ , al momento del experimento puede ser estimado a partir de:

$$\Delta = \bar{y} - \mu \quad \dots (14)$$

donde:

\bar{y} es la media aritmética de todos los resultados obtenidos por el laboratorio en un nivel específico del experimento

μ es el valor de referencia aceptado.

CUADRO 3 – Valores de A_n , la incertidumbre de un estimado del sesgo dentro del laboratorio

No. De resultados de la prueba	Valores de A_n
n	
5	0,88
10	0,62
15	0,51
20	0,44
25	0,39
30	0,36
35	0,33
40	0,31

6.3.4 Implicaciones en la elección de los laboratorios

La elección del número de laboratorios será un compromiso entre la disponibilidad de recursos y un deseo de reducir la incertidumbre de los estimados a un nivel satisfactorio. Partir de las figuras B.1 y B.2 en el anexo B se puede ver que los estimados de desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad podrían diferir sustancialmente de sus valores verdaderos si sólo un número pequeño ($p \approx 5$) de laboratorios toma parte en el experimento de precisión, y cuando p es mayor que 20, al incrementar el número de laboratorios en 2 ó 3 solo se reduce ligeramente las incertidumbres de los estimados. Es común elegir un valor de p entre 8 y 15. Cuando σ_r es mayor que σ_r (por ejemplo, mayor que 2), como es a menudo el caso, se ganará muy poco al obtener más resultados ($n=2$ por laboratorio por nivel)

6.4 Selección de los materiales a ser usados para un experimento de exactitud

6.4.1 Los materiales a ser usados en un experimento para determinar la exactitud de un método de medición deben representar plenamente aquellos a los que se espera aplicar el método de medición en el uso normal. Como regla general, usualmente cinco materiales diferentes proporcionarán un rango de niveles suficientemente amplio para permitir que la exactitud sea adecuadamente establecida. Un número más pequeño quizá sea apropiado para la primera investigación de un método de medición recientemente desarrollado, cuando se sospecha que las modificaciones al método puedan ser necesarias, seguidos de experimentos adicionales de exactitud.

CUADRO 2 - Valores de A , la incertidumbre de un estimado del sesgo del método de medición

No. De laboratorios P	Valor de A			
	$\gamma = 0$ todas las n	$\gamma = 1$		
		$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
5	0,88	0,76	0,72	0,69
10	0,62	0,54	0,51	0,49
15	0,51	0,44	0,41	0,40
20	0,44	0,38	0,36	0,35
25	0,39	0,34	0,32	0,31
30	0,36	0,31	0,29	0,28
35	0,33	0,29	0,27	0,26
40	0,31	0,27	0,25	0,25

6.4.2 Cuando las mediciones tienen que realizarse en objetos discretos que no son alterados por la medición, podrían, en principio al menos, llevarse a cabo usando el mismo conjunto de objetos en diferentes laboratorios. Sin embargo, esto requeriría circular el mismo conjunto de objetos alrededor de muchos laboratorios a menudo situados lejos del lugar, en diferentes países o continentes, con un considerable riesgo de pérdida o daño durante el transporte. Si se van a usar diferentes elementos en diferentes laboratorios, deberán ser seleccionados de manera que aseguren que puedan presumirse idénticos para fines prácticos.

6.4.3 Al seleccionar el material que va a representar los diferentes niveles, debe considerarse si el material debe estar especialmente homogeneizado antes de preparar las muestras para ser enviadas, o si el efecto de la heterogeneidad del material debe ser incluido en los valores de exactitud.

6.4.4 Cuando las mediciones tienen que realizarse en materiales sólidos que no pueden ser homogeneizados (tales como metales, caucho o textiles) y cuando las mediciones no pueden ser repetidas en la misma muestra de ensayo, la no homogeneidad en el material de ensayo formará un componente esencial de la precisión de la medición y la idea de un material idéntico ya no es adecuado. Todavía pueden realizarse experimentos de precisión, pero los valores de precisión quizá sólo sean válidos para el material específico usado y debe ser citado como tal. Un uso más universal de la precisión según fue determinado, será aceptable sólo si puede demostrarse que los valores no difieren significativamente entre los materiales producidos en diferentes momentos o por diferentes productores. Esto requeriría un experimento más elaborado que ha sido considerado en la NTP-ISO 5725.

6.4.5 En general, cuando se habla de ensayos destructivos, la contribución a la variabilidad en los resultados del ensayo que surgen de las diferencias entre los especímenes en las cuales se realizan las mediciones debe ser mínimas comparadas con la variabilidad del método de medición en sí, o debe formar una parte inherente de la variabilidad del método de medición y así, ser un componente verdadero de la precisión.

6.4.6 En caso que los materiales bajo medición cambien con el tiempo, se debe elegir la escala de tiempo para todo el experimento. Podría ser apropiado, en algunos casos especificar el momento en que se ensayarán las muestras.

6.4.7 En todo lo anterior, se hace referencia a la medición en los diferentes laboratorios, con la implicación del transporte de los especímenes de ensayo al laboratorio,

pero algunos especímenes no son transportables, tales como un tanque de almacenamiento de aceite. En tales casos, la medición a cargo de laboratorios diferentes significa que diferentes operadores son enviados con su equipo al sitio del ensayo. En otros casos, la cantidad medida puede ser transitoria o variable, como el flujo del agua en un río; aquí se debe tener cuidado de que las diferentes mediciones se hagan, en la medida de lo posible, bajo las mismas condiciones. El principio orientador siempre debe ser que el objetivo es determinar la capacidad del método de ensayo para repetir la misma medición.

6.4.8 El establecimiento de los valores de precisión para un método de medición presupone que la precisión es independiente del material que está siendo ensayado, o depende del material de una manera predecible. Con algunos métodos de medición es posible citar la precisión sólo con relación a una o varias clases definibles de material de ensayo. Estos datos sólo serán una guía preliminar para la precisión en otras aplicaciones. Más a menudo se encuentra que la precisión está estrechamente relacionada con el nivel de ensayo, y por ello la determinación de la precisión incluye el establecimiento de una relación entre precisión y nivel. Por ello, cuando se publican valores de precisión para un método de medición normalizado, se recomienda que el material usado en el experimento de precisión sea claramente especificado junto con el tipo de materiales a los cuales se puede esperar que apliquen los valores.

6.4.9 Para la evaluación de la veracidad, al menos uno de los materiales usados debe tener un valor de referencia aceptado. En caso que la veracidad varíe con el nivel, requerirán materiales con valores aceptados de referencia en varios niveles.

7. UTILIZACIÓN DE LOS DATOS DE EXACTITUD

7.1 Publicación de los valores de veracidad y precisión

7.1.1 Cuando el objetivo de un experimento de precisión es obtener estimados de desviaciones estándares de repetibilidad y reproducibilidad bajo las condiciones definidas en 3.14 y 3.18, se usará el modelo básico de 5.1. Así, la NTP-ISO 5725-2 proporciona el método apropiado para estimar estas desviaciones estándar, o quizá se encuentre una alternativa en la NTP-ISO 5725-5. Cuando el objetivo es obtener estimados de mediana intermedias de precisión, deberá usarse el modelo alternativo y los métodos presentados en la NTP-ISO 5725-3.

7.1.2 Cuando se haya determinado el sesgo del método de medición, debe ser publicado con una afirmación sobre la referencia contra la cual se determinó ese sesgo. En caso que el sesgo varíe con el nivel de la prueba, la publicación debe ser en forma de un cuadro que presente el nivel, el sesgo según fue determinado, y la referencia usada en esa determinación.

7.1.3 Cuando se realiza un experimento interlaboratorio para estimar la precisión o veracidad, cada laboratorio participante debe ser informado del componente de sesgo de su laboratorio en relación con el medio general según fue determinado por el experimento. Esta información podría ser valiosa en el futuro si se realizan experimentos similares, pero no debe usarse para propósitos de calibración.

7.1.4 Las desviaciones estándares de repetibilidad y reproducibilidad para cualquier método de medición estándar se determinarán según fueron establecidas en las secciones 2 a 4 de la NTP- ISO 5725 y deben ser publicadas como parte del método de medición estándar bajo una sección titulada "precisión". Esta sección también puede mostrar los límites de repetibilidad y reproducibilidad (r y R). Cuando la precisión no varía con el nivel, se pueden dar cifras promedio únicas para cada caso. Cuando la precisión varíe con el nivel del ensayo, la publicación debe ser en forma de un cuadro, como el cuadro 4 y también puede expresarse como una relación matemática. Las medidas intermedias de precisión deben presentarse de manera similar.

CUADRO 4 - Ejemplo del método de reporte de las desviaciones estándar

Intervalo o nivel	Desviación estándar de repetibilidad S_r	Desviación estándar de reproducibilidad S_R
De a		
De a		
De a		

7.1.5 Las definiciones de las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad (3,14 y 3,18) deben ser estipuladas en la cláusula de precisión. Cuando se presentan medidas intermedias de precisión, se debe tener cuidado al establecer qué factores (tiempo, operadores, equipo) pueden variar. Cuando se den los límites de repetibilidad y reproducibilidad, se debe hacer alguna afirmación que los vincule con la diferencia entre

dos resultados del ensayo y el 95% del nivel de probabilidad. La redacción sugerida es la siguiente.

La diferencia en contrados entre dos resultados del ensayo realizado con material de ensayo idénticos por un operador que usa el mismo aparato en el intervalo más corto de tiempo en promedio, excederá el límite de repetibilidad (r) no más de una vez en 20 casos si se emplea la operación normal y correcta del método”.

Los resultados del ensayo realizado con material de ensayo idéntico reportados por dos laboratorios en promedio excederá el límite de reproducibilidad (R) no más de una vez en 20 casos si se emplea la operación normal y correcta del método.

Asegúrese que la definición del resultado del ensayo sea clara, ya sea al citar los números de la cláusula del método de medición estándar que deben seguirse para obtener el resultado del ensayo o por otros medios.

7.1.6 En general, se debe hacer una mención breve del experimento de exactitud al final de esta sección de precisión. La redacción sugerida es la siguiente:

Los datos de exactitud se determinaron de un experimento organizado y analizado en conformidad con la NTP-ISO 5725 - (parte) en el (año) e incluye a los laboratorios (p) y niveles (q). Los datos de laboratorios () contenían datos atípicos. Los datos atípicos no estaban incluidos en el cálculo de la desviación estándar de la repetibilidad y la desviación estándar de la reproducibilidad.

Se debería agregar una descripción de los materiales usados en el experimento de exactitud, especialmente cuando la veracidad o precisión depende de los materiales.

7.2 Aplicaciones prácticas de los valores de veracidad y precisión

En la ISO 5725-6 se tratan en detalle las aplicaciones prácticas de los valores de veracidad y precisión, Algunos ejemplos se dan como sigue.

7.2.1 Verificación de la aceptabilidad de los resultados del ensayo

Una especificación de productos podría requerir obtener mediciones repetidas en condiciones de repetibilidad. En estas circunstancias se puede usar una desviación estándar de la repetibilidad para controlar la aceptabilidad de los resultados del ensayo y para decidir qué acción debe tomarse si no son aceptables. Cuando un proveedor y un comprador miden el mismo material y sus resultados difieren, las desviaciones estándares de repetibilidad y reproducibilidad pueden ser usadas para decidir si la diferencia es de un tamaño que podría ser esperado con un método de medición.

7.2.2 Estabilidad de los resultados del ensayo dentro de un laboratorio

Al realizar mediciones regulares en los materiales de referencia, un laboratorio puede verificar la estabilidad de sus resultados y producir evidencias para demostrar su competencia, con respecto al sesgo y a la repetibilidad de su prueba.

7.2.3 Evaluación del rendimiento de un laboratorio

Los esquemas de acreditación de un laboratorio cada vez se vuelven más generalizados. El conocimiento de la veracidad y precisión de un método de medición permite que se pueda evaluar el sesgo y la repetibilidad de un laboratorio candidato, ya sea a través de materiales de referencia o un experimento interlaboratorio.

7.2.4 Comparación de los métodos alternativos de medición

Pueden haber dos métodos de medición disponibles para medir la misma propiedad, uno es más sencillo y menos costoso que el otro pero generalmente, menos aplicable. Los valores de veracidad y precisión pueden ser usados para justificar el uso de un método menos costoso para tipos restringidos de materiales.

8. ANTECEDENTE

ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1: general principles and definitions

Anexo A
(normativo)

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS USADAS EN LA NTP-ISO 5725

a	Intersección en la relación $s = a + bm$
d	Factor usado para calcular la incertidumbre de un estimado
b	Pendiente en la relación $s = a + bm$
B	Componente en el resultado del ensayo que representa la desviación de un laboratorio con respecto al promedio general (componente del sesgo del laboratorio) Componente de B que representa todos los factores que no cambian en condiciones de precisión intermedias
$B_{(1)}, B_{(2)}, \text{ etc}$	Componentes de B que representan todos los factores que varían en condiciones de precisión intermedias
c	Intercepción en la relación $\lg s = c + d \lg m$
C, C', C''	Estadísticos de prueba
$C_{\text{crit}}, C'_{\text{crit}}, C''_{\text{crit}}$	Valores críticos para pruebas estadísticas
CD_p	Diferencia crítica para la probabilidad P
CR_p	Rango crítico para probabilidad P
d	Pendiente en la relación $\lg s = c + d \lg m$
e	Componente en un resultado del ensayo que representa el error aleatorio que ocurre en cada resultado del ensayo
f	Factor de rango crítico

$F_p(n_1, n_2)$	p -quantile de la distribución de F con n_1 y n_2 grados de libertad
G	Estadístico de la prueba de Grubb
h	Estadístico de la prueba de consistencia de Mandel interlaboratorio
k	Estadístico de la prueba de consistencia de Mandel intralaboratorio
LCL	Límite de control inferior (límite de acción o límite de advertencia)
m	Media general de la propiedad del ensayo a un nivel
M	Número de factores considerados en condiciones de precisión intermedias
N	Número de repeticiones
n	Número de resultados del ensayo obtenidos en un laboratorio y en nivel (por ejemplo, por celda)
p	Número de laboratorios participantes en el experimento interlaboratorios
P	Probabilidad
q	Número de niveles de la propiedad del ensayo en el experimento interlaboratorios
r	Límite de repetibilidad
R	Límite de reproducibilidad
RM	Material de referencia
	Estimado de una desviación estándar
s	Desviación estándar predicha
	Total o suma de alguna expresión
t	Número de objetos de ensayo o grupos

UCL	Límite de control superior (límite de acción o límite de advertencia)
W	Factor de ponderación usado para calcular la regresión ponderada
w	Rango de un conjunto de resultados de la prueba
x	Dato usado para la prueba de Grubbs
	Resultado del ensayo
\bar{y}	Media aritmética de los resultados del ensayo
	Gran media de los resultados del ensayo
α	Nivel de significancia
β	Probabilidad de error tipo II
γ	Razón de la desviación estándar de reproducibilidad con respecto a la desviación estándar de la repetibilidad (σ_R/σ_r)
	Sesgo del laboratorio
	Estimador de Δ
δ	Sesgo del método de medición
	Estimador de δ
	Diferencia detectable entre los sesgos de dos laboratorios o los sesgos de dos métodos de medición
μ	Valor verdadero o valor de referencia aceptado de una propiedad del ensayo
ν	Número de grados de libertad
	Razón detectable entre las desviaciones estándar de la repetibilidad del método B y el método A

σ	Valor verdadero de una desviación estándar
τ	Componente de un resultado del ensayo que representa la variación debida al tiempo transcurrido desde la última calibración
ϕ	Razón detectable entre las raíces cuadradas de los cuadrados medios entre laboratorios del método B y el método A.
$\chi^2_p(\nu)$	p-quantil de la distribución χ^2 con ν grados de libertad

SÍMBOLOS USADOS COMO SUBÍNDICES

C	Calibración-diferente
E	Equipo-diferente
i	Identificador para un laboratorio específico
$I()$	Identificador para medidas intermedias de precisión; entre paréntesis, la identificación del tipo de situación intermedia
j	Identificador para un nivel particular (NTP-ISO 5725-2). Identificador para un grupo de pruebas o para un factor (ISO 5725-3)
k	Identificador de un resultado del ensayo específico en un laboratorio i a un nivel j
L	Entre-laboratorios (interlaboratorio)
m	Identificador para el sesgo detectable
M	Entre-ensayo-muestras
O	Operador-diferente
P	Probabilidad
r	Repetibilidad
R	Reproducibilidad

<i>R</i>	Reproducibilidad
<i>T</i>	Tiempo-diferente
<i>W</i>	Dentro-laboratorio (intralaboratorio)
1, 2, 3...	Para resultados del ensayo, numerando en el orden obtenido
(1), (2), (3)...	Para resultados del ensayo, numerando en orden creciente de magnitud

Anexo B

(NORMATIVO)

GRAFICOS DE LAS INCERTIDUMBRES PARA LAS MEDIDAS DE PRECISIÓN

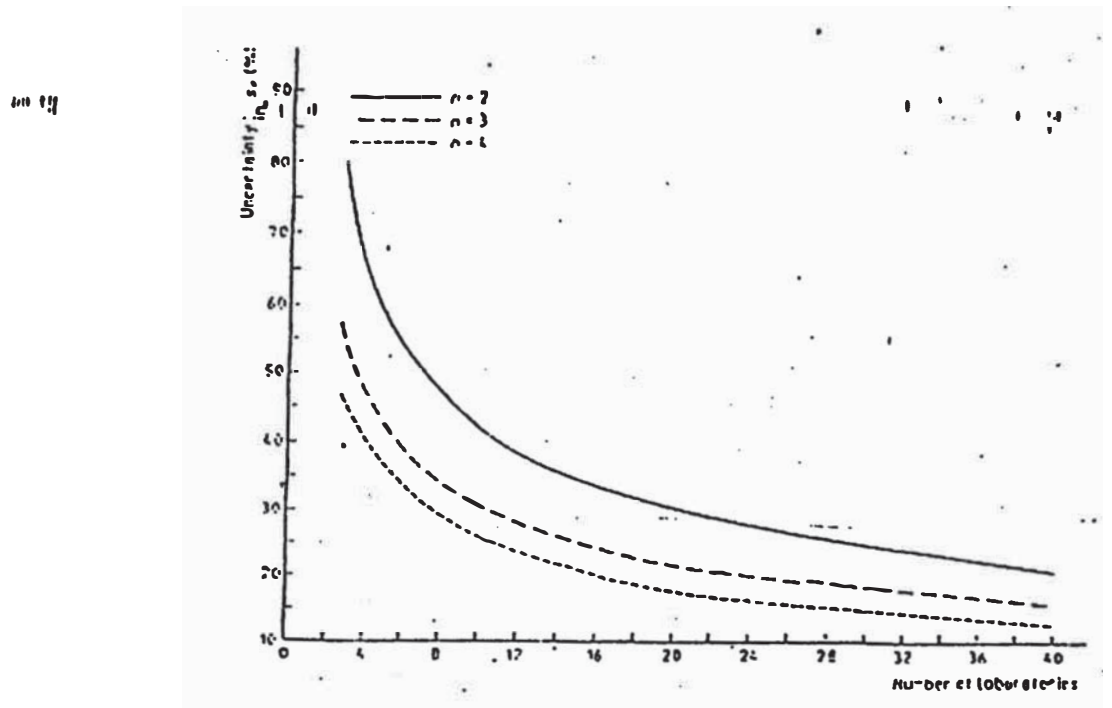


FIGURA B.1 – La cantidad para la cual s_x se espera que difiera del verdadero valor, a nivel de probabilidad del 95%.

ANEXO C

1. ISO 3534-1:1993, Statistics – Vocabulary and symbols- Part1: Probability and general statistical terms. Parte 2: Statistical quality control.
2. ISO 3534-1:1993, Statistics – Vocabulary and symbols- Part1: Probability and general statistical terms. Parte 3: Design of experiments.
3. ISO 5725-5:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 5 : Alternative methods for the determination of precision of a standard measurement method.
4. ISO 5725-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and result- Part. 6: Use in practice of accuracy values.
5. ISO GUIA 33: 1989 Use of certified reference materials.
6. ISO GUIA 35: 1989 Certification of reference materials. General and statistical principles.

VIII GLOSARIO

GLOSARIO

- 1 **Analito** : es el componente específico medido en un análisis químico
- 2 **Mensurando** : magnitud particular sujeta a medición
- 3 **Incertidumbre estándar**: incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar
- 4 **Incertidumbre estándar combinada** es la combinación de las incertidumbres estándar de los resultados parciales que intervienen aplicando la ley de propagación de errores aleatorios.
- 5 **Incertidumbre expandida** : parámetro que define un intervalo en torno al resultado de una medición tal que en dicho intervalo se espera encontrar una fracción suficientemente grande de la distribución de valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.
- 6 **Factor de cobertura** : factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar combinada con el propósito de obtener la incertidumbre expandida.
- 7 **VIM**: vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología.