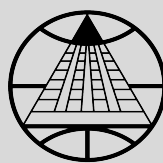


---

**Eurachem** 



**CITAC**  
Cooperation on International  
Traceability in Analytical Chemistry

---

**Guía EURACHEM / CITAC**

# **Establecimiento y Empleo de la Incertidumbre Objetivo en la Medición Química**

Primera edición inglesa  
Primera edición Española

**eurolab** España

---

EIMO 2019





---

# Guía Eurachem/CITAC

## Establecimiento y Empleo de la Incertidumbre Objetivo en la Medición Química

Primera edición inglesa  
Primera edición española

---

### Agradecimientos

Este documento ha sido elaborado por el Grupo de Trabajo de Incertidumbre y Trazabilidad de las Mediciones de Eurachem / CITAC con la composición que se muestra a continuación. Los autores agradecen al resto de personas y organizaciones que han contribuido con comentarios, asesoramiento y ayuda.

La realización de la Guía fue respaldada en parte por la Fundação para a Ciência e a Tecnologia, PT.

### Editores

Ricardo Bettencourt da Silva  
Alex Williams

Centro de Química Estrutural da Universidade de Lisboa, PT  
Presidente del Grupo de Trabajo, UK

### Composición del Grupo de Trabajo

Alex Williams <i>Chairman (Ed.)</i>	UK
Stephen L R Ellison <i>Secretary</i>	LGC, Teddington, UK
Ricardo Bettencourt da Silva <i>(Ed.)</i>	CQE-FCUL, Universidade de Lisboa, Portugal
Andrzej Brzyski	Eurachem Poland
Ivo Leito	University of Tartu, Estonia
Ovsiy Levbarg	Ukrmetrteststandart, Ukraine
Bertil Magnusson	SP Technical Research Institute of Sweden
Olivier Pellegrino	Instituto Português da Qualidade, PT
Máire Walsh	Eurachem Ireland
Wolfhard Wegscheider	Montanuniversität, Leoben, Austria

### Representantes de CITAC

Alan Squirrell	ILAC
Ilya Kuselman	National Physical Laboratory of Israel

### Representantes de Eurolab

Manfred Golze	BAM, Germany
---------------	--------------

### Cita recomendada

Esta publicación debe citarse\* como: "R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1<sup>st</sup> ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)."

\*Sujeto a los requisitos de la revista

Establecimiento y Empleo de la Incertidumbre Objetivo en la Medición Química

Edición Inglesa

Primera edición 2015

ISBN 978-989-98723-7-0 (Electronic version – PDF)

ISBN 978-989-98723-6-3 (Printed version)

Copyright © 2015

Los derechos de autor en este documento son propiedad de los autores del mismo. Todas las consultas relacionadas con la reproducción en cualquier medio, incluida la traducción, deben dirigirse a la secretaría de Eurachem.

Edición Española

Primera edición 2019

## Contenidos

<b>Contenidos</b>	<b>i</b>
<b>Prólogo a la primera edición española</b>	<b>1</b>
<b>Prefacio</b>	<b>2</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2 Alcance</b>	<b>3</b>
<b>3 Terminología</b>	<b>3</b>
<b>4 Selección de entradas para el establecimiento de la incertidumbre de medición objetivo</b>	<b>4</b>
<b>5 Uso de la información existente para el establecimiento de la incertidumbre objetivo</b>	<b>5</b>
5.1 Legislación o especificación del producto	5
5.1.1 Incertidumbre objetivo definida	5
5.1.2 Intervalo de cumplimiento definido	5
5.1.3 Características de desempeño de medición definidas	6
5.1.4 Riesgo de decisión definido	10
5.2 Criterio de evaluación de aptitud ó de consenso	12
5.2.1 Ensayos de aptitud	12
5.2.2 Reproducibilidad de la medición	12
5.3 Estudios de coste/beneficio	13
5.4 Magnitud de las tendencias observadas	13
5.5 Información desde un ámbito diferente	15
<b>6 Variación de la incertidumbre objetivo con el valor de una magnitud</b>	<b>16</b>
<b>7 Comparación de la incertidumbre estimada con la incertidumbre objetivo</b>	<b>17</b>
<b>8 Optimización de la incertidumbre de medida</b>	<b>18</b>
<b>9 Uso de la incertidumbre objetivo como guía para la validación</b>	<b>19</b>
<b>10 Ejemplos</b>	<b>20</b>
10.1 Intervalo de conformidad definido	20
10.2 Características de desempeño de medición definidas	20
10.3 Riesgo de decision definido	20
10.4 Ensayos de aptitud	21
10.5 Reproducibilidad de medición	21
10.6 Magnitud de tendencias estudiadas	21
10.7 Información desde un ámbito diferente	21
10.8 Variación de la incertidumbre objetivo con el valor de una magnitud	22
<b>Bibliografía</b>	<b>24</b>

## Prólogo a la primera edición española

Con mi incorporación como representante nacional, a través de Eurolab España, al foro de EURACHEM pretendo extender las actuaciones de este a nuestro ámbito geográfico, así como participar de forma activa en los diferentes grupos de trabajo ya constituidos y activos.

En este sentido, la entrada en vigor de la nueva versión de la norma ISO/IEC 17025:2017 nos ha llevado a la constitución de un Grupo de Trabajo para la traducción de la presente Guía, cuyo resultado se cierra en marzo de 2019.

Se han recibido gran número de consultas sobre la disponibilidad de una versión de la guía en español, que ahora se publica gracias al esfuerzo realizado por el Grupo de Trabajo creado al efecto.

He tenido el placer de colaborar en la traducción y coordinar a las personas que desinteresadamente han participado en este Grupo de Trabajo, constituido por:

Ana Inés Silva Terra

LATU, Uruguay  
([www.latu.org.uy](http://www.latu.org.uy))



Alexandra Rodríguez

INTECO, Costa Rica  
([www.inteco.org](http://www.inteco.org))



Christian Uribe  
Steve Acco

INACAL, Perú  
([www.inacal.gob.pe](http://www.inacal.gob.pe))



Javier A. Arias Real

CENAMEP AIP, Panamá  
([www.cenamep.org.pa](http://www.cenamep.org.pa))



Pedro Pablo Morillas

CANAL DE ISABEL II, S.A., España  
([www.canaldeisabelsegunda.es](http://www.canaldeisabelsegunda.es))



Esperamos desde la representación nacional de Eurachem que esta traducción permita facilitar la difusión y acceso a esta guía.

Pedro Pablo Morillas Bravo  
Representante de EURACHEM para España

**eurolab** España

## Prefacio

El Grupo de Trabajo de Incertidumbre y Trazabilidad de las Mediciones de Eurachem / CITAC elaboró este documento para completar una secuencia de pautas que tiene como objetivo promover la obtención de resultados de medición trazables a una referencia adecuada, y con una incertidumbre fiable y suficientemente baja para el uso previsto de la medición. Estas características son esenciales para la adecuada interpretación del resultado de la medición tal y como se comenta en la guía Eurachem / CITAC, "Uso de la información de la incertidumbre en la evaluación de la conformidad"

Este documento explica cómo establecer una incertidumbre máxima admisible, definida en la tercera edición del Vocabulario Internacional de Metrología como la "incertidumbre objetivo", para verificar si la calidad de la medición cuantificada por la incertidumbre de la medición es adecuada para el uso previsto.

Esta guía es aplicable a aquellas áreas analíticas en las que el regulador o el cliente no establecen la incertidumbre objetivo, o en trabajos de I + D en que debe detectarse una diferencia mínima del parámetro estudiado en el mismo elemento o en diferentes elementos. Esta guía explica cómo establecer la incertidumbre objetivo para el desarrollo del proceso y para la investigación aplicada o fundamental, utilizando información sobre la diferencia más pequeña o la tendencia del sistema que debe distinguirse de manera fiable.

Esta guía también puede ser útil para las autoridades y partes interesadas que sienten la necesidad de definir o actualizar los criterios de calidad de las mediciones. El establecimiento de valores objetivo para las denominadas características de desempeño convencionales (precisión, veracidad, etc.) puede pasar por alto el control de importantes componentes incluidos en las evaluaciones de incertidumbre.

El grupo de trabajo Eurachem / CITAC cree que este documento llena un vacío en la lista actual de guías para las mediciones en química y puede contribuir a garantizar que las mediciones desempeñen su papel en la gestión de los intereses socioeconómicos y en los desarrollos tecnológicos y científicos de la sociedad.

## 1 Introducción

Todas las mediciones se realizan con un objetivo, desde la evaluación de la conformidad de un producto con una especificación hasta la caracterización de un nuevo material. El cumplimiento adecuado de este objetivo depende de la idoneidad de la incertidumbre de medición [1-4] para su uso previsto. Por ejemplo, la evaluación de la conformidad de una aleación de oro con una especificación para el contenido de oro debe realizarse con una baja incertidumbre debido al precio de este componente. La medición de la glucosa en sangre debe verse afectada por una incertidumbre lo suficientemente baja como para permitir la detección fiable de desviaciones de los valores de glucosa para una población de individuos sanos. La caracterización de un meteorito debe realizarse con una incertidumbre lo suficientemente pequeña como para distinguir la composición de otros minerales. Por lo tanto, al establecer los requisitos de medición, además de especificar características de desempeño tales como recuperación, repetibilidad y sesgo, es necesario también establecer un valor objetivo para la incertidumbre [5].

Según la última edición del Vocabulario Internacional de Metrología [1], el "límite superior" de la incertidumbre "establecido sobre la base del uso previsto de los resultados de medición" se denomina "incertidumbre objetivo".

La decisión sobre la idoneidad de un procedimiento de medición para el uso previsto depende no solo de la incertidumbre de la medición, sino también de otra información, como el intervalo analítico y la recuperación no corregida en algunos campos, o el coste y la duración del análisis.

En algunas áreas analíticas, la especificación y/o la legislación definen la incertidumbre objetivo requerida para la evaluación de conformidad [6, 7]. Sin embargo, en muchos otros campos se realizan importantes mediciones sin que se haya establecido este parámetro. El hecho de que se informe la incertidumbre junto con el resultado de la medición no garantiza su idoneidad para el uso previsto.

## 2 Alcance

Este documento proporciona orientación a los analistas, reguladores y otros usuarios finales de la información analítica sobre el establecimiento de la incertidumbre de medición objetivo.

La Sección 3 (Terminología) comenta los aspectos relevantes de la terminología usada en esta guía.

La Sección 4 trata las entradas disponibles para ayudar a establecer la incertidumbre objetivo.

La sección 5 cubre el uso de esta información para establecer el valor objetivo.

La sección 6 trata sobre cómo establecer la incertidumbre objetivo para un rango de valores cuantitativos cuando se define inicialmente solo para algunos valores de la magnitud.

La incertidumbre estimada puede variar debido a la variabilidad de la estimación de componentes de incertidumbre y la sección 7 trata cómo la incertidumbre de la estimación de incertidumbre puede afectar la decisión sobre la aptitud de la medición para el uso previsto. La sección 8 describe cómo podría reducirse la incertidumbre si la incertidumbre estimada resulta ser mayor que el valor objetivo y la sección 9 describe cómo usar la incertidumbre objetivo para orientar la validación del procedimiento de medición al sugerir valores objetivo para características de desempeño específicas.

La Sección 10 presenta ejemplos de cómo establecer la incertidumbre objetivo utilizando los diferentes tipos de información y algoritmos presentados en las secciones anteriores.



### 3 Terminología

Este documento utiliza la terminología presentada en la última edición del Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) [1].

El VIM (ver la entrada 2.34 [1]) define la incertidumbre de medición objetivo como "la incertidumbre de la medición especificada como un límite superior y elegida en base al uso previsto de los resultados de la medición".

Las mediciones se realizan con frecuencia para verificar si el valor del mensurando (ver entrada 2.3 [1]) está por encima o por debajo

de un valor máximo o mínimo permitido del valor cuantificado. El término "límite de especificación" o simplemente "límite" se utilizará para cualquiera de estos casos.

En este documento, el término genérico "magnitud" se prefiere a algunos ejemplos específicos como concentración, fracción de masa, tasa de reducción, pH, etc.

La interpretación y aplicación de los conceptos VIM a las mediciones en química se analiza en una guía de Eurachem [2].

## 4 Selección de entradas para el establecimiento de la incertidumbre de medición objetivo

Cuando esté definido un límite máximo y / o mínimo para el mensurando, normalmente en la legislación o una especificación técnica, este documento debe verificarse para obtener orientación sobre la magnitud aceptable de la incertidumbre (sección 5.1.1). Esta información también puede estar disponible en directrices e informes sobre la evaluación de la conformidad de la legislación o especificación. Debe verificarse el origen de dichas referencias y enlaces a la legislación y especificación técnica antes mencionadas.

La incertidumbre objetivo se puede inferir a partir del intervalo de confianza, definido por un límite mínimo y máximo (sección 5.1.2), o por el valor de la magnitud, por encima o por debajo de un límite único, más allá del cual debería existir una baja probabilidad de tomar una decisión de conformidad incorrecta (sección 5.1.4).

En algunos campos, se definen los valores objetivo de las características de desempeño de medición, como el límite de detección, la precisión y la recuperación media del analito. En esos casos, si estas características de desempeño reflejan los efectos aleatorios y sistemáticos más adecuados que afectan las mediciones, se pueden traducir en una incertidumbre objetivo (sección 5.1.3). Esta incertidumbre objetivo es un requisito adicional a las características de desempeño definidas, que tiene la ventaja de resumir en un solo parámetro los requisitos para todas las fuentes de incertidumbre, incluidas algunas

que generalmente quedan sin comprobar ya que no aparecen en las características de desempeño convencionales.

Cuando no se definen los valores objetivo para las características de desempeño pertinentes, la incertidumbre objetivo se puede determinar a partir de cómo se evalúa el desempeño de la medición a partir de los resultados de los ensayos de aptitud (sección 5.2.1) si la valoración del desempeño se estima considerando el uso previsto de la medición. Los resultados de estudios colaborativos u otras intercomparaciones pueden usarse para definir la incertidumbre objetivo (sección 5.2.2) si se concluye que el consenso entre los resultados es adecuado para el propósito del análisis. En algunos casos, puede valer la pena determinar la incertidumbre objetivo a partir de un estudio sobre los beneficios económicos de controlar productos o procesos con un procedimiento de medición más costoso que tenga una incertidumbre menor (sección 5.3).

Si es necesario estudiar una tendencia en la composición de un sistema o si deben distinguirse las diferencias en las muestras analizadas, el mínimo cambio del valor de la magnitud a evaluar se puede usar para definir la incertidumbre objetivo (sección 5.4).

En algunos casos, la incertidumbre objetivo debe derivarse de otra definida para problemas de decisión técnicamente similares o relacionados (sección 5.5).

## 5 Uso de la información existente para el establecimiento de la incertidumbre objetivo

Esta sección detalla cómo usar diferentes tipos de referencias o datos descritos en la sección 4 para establecer la incertidumbre de medición objetivo. La secuencia de tipos de datos presentados progresa desde la fuente ideal de la incertidumbre objetivo hasta los menos probables de ser armonizados.

### 5.1 Legislación o especificación del producto

Idealmente, la incertidumbre objetivo se establece explícitamente en un documento de referencia (sección 5.1.1). En otras ocasiones, este valor está implícito a partir de valores objetivo de otras características de desempeño (sección 5.1.3) o a partir del límite de especificación (secciones 5.1.2 y 5.1.4).

#### 5.1.1 Incertidumbre objetivo definida

El caso ideal es cuando la legislación o una especificación define la incertidumbre objetivo. Lamentablemente, esto rara vez es el caso en estos días. Los ejemplos actuales incluyen:

- El Reglamento (CE) 333/2007 de la Comisión [6] define la incertidumbre estándar objetivo (denominada "incertidumbre estándar máxima de medición") para la determinación de Pb, Cd, Hg, estaño inorgánico, 3-MCPD y benzo(a)pireno en productos alimenticios. La incertidumbre objetivo definida es una función del límite de detección y el límite máximo de especificación,  $Q^{\max}$ , (denominado "concentración de interés" en el Reglamento).
- La Directiva 2008/50/CE sobre la calidad del aire ambiental y un aire más limpio para Europa [7] define la incertidumbre expandida relativa objetivo para las mediciones de parámetros relevantes. La incertidumbre objetivo es diferente para las mediciones "fijas" e "indicativas". Las mediciones fijas se realizan en zonas donde el riesgo de contaminantes que exceden los límites es alto. Se realizan mediciones indicativas para facilitar la evaluación de la

distribución geográfica de los contaminantes.

Por lo general, la incertidumbre objetivo se establece para resultados de medición cercanos al límite de especificación.

#### 5.1.2 Intervalo de cumplimiento definido

En algunos campos analíticos, el límite de especificación se define sin directrices sobre la calidad de las mediciones realizadas para verificar el cumplimiento de ese nivel.

Si se define un límite de especificación mínimo o máximo único, al menos, se debe evaluar la calidad de medición cercana a este nivel.

Si se define un intervalo de cumplimiento para la cantidad (es decir, un límite mínimo y máximo), se debe evaluar el desempeño de la medición dentro y cerca de este intervalo.

La incertidumbre objetivo para verificar el cumplimiento de un único límite de especificación (mínimo o máximo) debe definirse considerando los criterios discutidos en las siguientes secciones.

Si se define un intervalo de cumplimiento para el mensurando, como el contenido de una sustancia activa en un medicamento o plaguicida en una formulación para protección de cultivos, el analista puede inferir que la incertidumbre debe ser lo suficientemente pequeña como para distinguir cantidades dentro de este intervalo. Si el intervalo de cumplimiento se define por una cantidad máxima  $Q^{\max}$  y una cantidad mínima  $Q^{\min}$ , la incertidumbre expandida objetivo,  $U^{\text{obj}}$ , normalmente debería ser 8 veces más pequeña que el rango de intervalo:

$$U^{\text{obj}} = \frac{Q^{\max} - Q^{\min}}{8} \quad (1)$$

Se selecciona el factor 8 ya que, en teoría, esto permitiría la adaptación simultánea de cuatro resultados de medición no superpuestos informados con incertidumbre expandida, considerada la capacidad mínima de discriminación dentro de este intervalo. Un valor mayor o menor que 8 da lugar a una

estimado de incertidumbre que parece ser demasiado estricto o demasiado flexible para el propósito típico de un intervalo de confianza.

### 5.1.3 Características de desempeño de medición definidas

En algunas legislaciones o especificaciones técnicas, se definen valores objetivo de características de desempeño de medición relacionadas con componentes de incertidumbre relevantes. El límite de detección y/o cuantificación, la diferencia máxima de resultados de mediciones duplicadas o el coeficiente máximo de variación de los resultados de mediciones repetidas obtenidas en diferentes condiciones de precisión y las recuperaciones permisibles, son algunos de esos ejemplos.

#### Ejemplo 1:

AOAC publica valores objetivo de características de desempeño de método para una extensa lista de analitos en su programa SMPR (Requisitos normalizados de desempeño de métodos) que son adecuados para estimar la incertidumbre objetivo. Los requisitos recientes ahora incluyen la incertidumbre objetivo [8].

Ocasionalmente, las características de desempeño se presentan usando una terminología diferente a la presentada en el VIM [1] (Ejemplo 2). Por lo tanto, los analistas deben verificar cómo se definen los términos en la referencia antes de verificar el desempeño de la medición. Si estos documentos no son claros sobre los detalles relevantes, como las condiciones de precisión, se deben consultar otros documentos o informes de la aplicación de la referencia.

#### Ejemplo 2:

La Directiva 98/83/CE [9] sobre la calidad del agua potable define valores máximos para la veracidad, pero no es lo mismo que la definición en VIM [1].

Si se definen los valores objetivo de las características de desempeño de la medición que reflejan efectos aleatorios y sistemáticos

relevantes, estos se pueden usar para estimar la incertidumbre objetivo. La incertidumbre objetivo es un requisito adicional a los obligatorios establecidos en la regulación o especificación. La incertidumbre objetivo también permite una evaluación de si los componentes de incertidumbre considerados insignificantes en la regulación o especificación son de hecho insignificantes.

La Tabla 1 presenta algunas características de desempeño para las cuales valores objetivo se citan ocasionalmente y que se pueden usar para definir valores objetivo para la incertidumbre asociados con efectos aleatorios o sistemáticos.

El límite de detección objetivo ( $LOD^{obj}$ ) define un valor objetivo para la desviación estándar,  $s^{obj}$ , de los resultados, obtenida bajo condiciones de precisión específicas, entre el “valor cero” y el límite de cuantificación (LOQ), donde se espera que la precisión sea aproximadamente constante. El valor objetivo para la desviación estándar será igual a  $s^{obj}=LOD^{obj}/3$  o  $s^{obj}=LOD^{obj}/3.3$  dependiendo de la convención utilizada para calcular LOD. El LOD puede estimarse como 3 o 3,3 veces la desviación estándar de los resultados de medición obtenidos en condiciones de repetibilidad o precisión intermedia (desviaciones estándar de repetibilidad ó de precisión intermedia, en resumen). La precisión objetivo de las mediciones realizadas cerca del LOD es aplicable, al menos, hasta LOQ, ya que ambos límites están juntos en un rango de cantidad estrecho.

El  $s^{obj}$  definido a partir de un LOQ objetivo,  $LOQ^{obj}$ , ( $s^{obj}=LOQ^{obj}/10$ ) es usualmente aplicable entre  $LOD$  y  $5LOQ$ .

Si  $LOD^{obj}$  y/o  $LOQ^{obj}$  se definen para condiciones de precisión intermedia, la desviación estándar resultante (es decir  $s^{obj}$ ) es adecuada para cuantificar los efectos aleatorios relevantes que afectan las mediciones. La desviación estándar de repetibilidad subestima los efectos aleatorios observables en varias corridas.

Un documento de SANCO [14] propone que cuando un valor objetivo para la desviación estándar de reproducibilidad no está disponible, se puede tomar que es aproximadamente 3/2 veces mayor que la desviación estándar de repetibilidad correspondiente. La Sección 5.2.2 describe el

uso de valores objetivo para la desviación estándar de reproducibilidad para estimar la incertidumbre objetivo.

Para las mediciones realizadas por encima del LOQ, se puede usar el coeficiente de variación objetivo o el rango objetivo de las mediciones repetidas (Tabla 1) para estimar la desviación estándar de precisión intermedia objetivo,  $s^{obj}$ . La incertidumbre estándar objetivo de los efectos aleatorios relevantes,  $u_{ra}^{obj}$  se estima como  $s^{obj}$  (es decir,  $u_{ra}^{obj} = s^{obj}$ ).

El error medio permisible  $|\bar{E}|^{obj}$ , definido como el rango máximo entre la media de las réplicas de valores medidos de la cantidad y el valor de referencia observado en el análisis de los materiales de referencia durante la validación, se puede utilizar para estimar la incertidumbre estándar objetivo asociada con el sesgo no corregido  $u_{sy}^{obj}$ , como  $(u_{sy}^{obj} = |\bar{E}^{obj}|/l)$ , donde  $l$  depende de la distribución asumida para  $|\bar{E}|^{obj}$ . Esta fórmula es aplicable

cuando el sesgo se estima a partir de un gran número de mediciones de materiales de referencia (Tabla 1).

La incertidumbre combinada objetivo,  $u_c^{obj}$ , que refleja la combinación de la estimación de la precisión y la incertidumbre sobre el sesgo, calculada utilizando la ley de propagación de la incertidumbre es:

$$u_c^{obj} = \sqrt{(u_{ra}^{obj})^2 + (u_{sy}^{obj})^2} \quad (5)$$

donde  $u_{ra}^{obj}$  se puede estimar a partir de valores objetivo para el LOD, LOQ, coeficiente de variación o rango de mediciones repetidas, o cualquier otro parámetro que describa el mismo efecto. El  $u_{sy}^{obj}$  se puede estimar a partir del error medio permisible o un parámetro equivalente.

La comparación de la incertidumbre objetivo con la incertidumbre del resultado de la medición se describe en la sección 7.

**Tabla 1:** Características de desempeño de medición para las que se pueden usar valores objetivo definidos para estimar la incertidumbre objetivo.

Característica de desempeño de medición	Descripción
Límite de Detección (LOD)	<p>El límite de detección (<i>LOD</i>) se puede estimar en condiciones de repetibilidad o precisión intermedia. Para los métodos de análisis instrumentales que requieren la calibración diaria de la instrumentación, el <i>LOD</i> estimado en condiciones de repetibilidad solo es aplicable a la ejecución diaria. El <i>LOD</i> estimado a partir de la precisión de las mediciones de diferentes calibraciones se puede aplicar a una escala de tiempo más larga. En este nivel de cantidad, la desviación estándar relativa de la medición es de 33% o 30%, si el <i>LOD</i> se calcula multiplicando la desviación estándar de medición por 3 o 3,3, respectivamente [10]. Dado que la precisión es constante en un rango de cantidad estrecho, la desviación estándar de las mediciones en el <i>LOD</i> se puede usar para estimar la precisión entre el "valor cero" y el límite de cuantificación (<i>LOQ</i>) (aproximadamente 3 o 3,3 veces más grande que el <i>LOD</i>). Solo en raras ocasiones la incertidumbre de los efectos sistemáticos es importante para las mediciones cercanas al <i>LOD</i> (es decir, entre el "cero" y dos veces el <i>LOD</i>: <math>[0, 2 \times LOD]</math>).</p> <p>La desviación estándar utilizada en los cálculos de <i>LOD</i> es <math>LOD/3</math> o <math>LOD/3,3</math>, dependiendo de la convención utilizada para estimar el <i>LOD</i>.</p>

	<p>Por lo tanto, si se define un <i>LOD</i> objetivo, <math>LOD^{tg}</math>, la desviación estándar objetivo para la precisión, <math>s^{tg}</math>, bajo las condiciones de precisión especificadas en la estimación del <i>LOD</i> es:</p> $s^{obj} = \frac{LOD^{obj}}{3} \quad o \quad s^{obj} = \frac{LOD^{obj}}{3,3} \quad (2)$ <p>dependiendo de cómo se calcula el <i>LOD</i>.</p>
<p>Límite de cuantificación (LOQ)</p>	<p>El cálculo del límite de cuantificación (<i>LOQ</i>) es similar al realizado para estimar el <i>LOD</i>, donde el factor multiplicador de la desviación estándar es 10 en lugar de 3 o 3,3. En este nivel de concentración, los efectos sistemáticos pueden ser relevantes.</p> <p>La desviación estándar obtenida en las mismas condiciones de precisión que las utilizadas en la estimación del <i>LOQ</i>, es <math>LOQ/10</math>. Por lo general, la desviación estándar estimada se puede aplicar entre <i>LOD</i> y dos a cinco veces el <i>LOQ</i>.</p> <p>De manera similar a la ecuación (2), si se define un <i>LOQ</i> objetivo, <math>LOQ^{obj}</math>:</p> $s^{obj} = \frac{LOQ^{obj}}{10} \quad (3)$ <p>donde <math>s^{obj}</math> es la precisión objetivo bajo las condiciones especificadas en la definición del <math>LOQ^{obj}</math>.</p>
<p>Rango de mediciones repetidas</p>	<p>Siempre que se defina un rango objetivo para los resultados de mediciones duplicadas, se debe verificar el nivel de confianza y las condiciones de precisión utilizadas. Si no se establece un nivel de confianza, se debería asumir un valor del 95%. Dado que los límites de repetibilidad o precisión intermedia, estimados para un nivel de confianza del 95%, son 2,8 veces más grandes que la desviación estándar de las mediciones en las mismas condiciones de precisión, el rango objetivo se puede convertir en una desviación estándar objetivo dividiéndolo por 2,8.</p> <p>Si se define el valor objetivo del rango de resultados de más de 2 mediciones replicadas, los factores multiplicadores utilizados para estimar el rango crítico a partir de la estimación de precisión deberían usarse para calcular la precisión del rango objetivo definido [11].</p>

Coeficiente de variación	<p>Si se define un coeficiente de variación objetivo sin especificar las condiciones de precisión utilizadas (típicamente condiciones de repetibilidad o precisión intermedia), se puede suponer que se reporta la precisión intermedia más informativa. Muchas referencias a las características de desempeño de medición no utilizan la terminología de la última edición del VIM, o incluso de las anteriores ediciones, lo que requiere una comprobación cuidadosa del significado de los términos. En el pasado, el término reproducibilidad se usaba para el concepto designado como precisión intermedia en la última edición de VIM. De acuerdo con la última edición del VIM [1], reproducibilidad se refiere al acuerdo de resultados, del mismo mensurando, obtenido de diferentes laboratorios que utilizan procedimientos de medición iguales o diferentes.</p> <p>Algunos documentos definen los requisitos de precisión como un valor objetivo para dos veces la desviación estándar de los resultados estimados en condiciones definidas [9].</p> <p>La desviación estándar de repetibilidad solo refleja los efectos aleatorios en condiciones ambientales y operativas específicas (es decir, para una combinación analista/equipo), y la precisión intermedia no reflejará los efectos sistemáticos, relevantes en algunas mediciones, como el llamado sesgo del laboratorio o del método [12].</p>
--------------------------	--

Error Máximo Permisible	<p>Algunas referencias definen el sesgo máximo permisible que afecta a las mediciones. Con más frecuencia, se definen los errores (con signo) relativos máximos y mínimos permitidos. Los errores relativos generalmente se expresan a través de recuperaciones (es decir, la relación entre los valores de cantidad estimada y esperada).</p> <p>En algunos campos analíticos, las recuperaciones individuales y medias permisibles se definen para diferentes situaciones [13]. Las recuperaciones permitidas para una sola prueba se definen para verificar la calidad de las mediciones para un lote de muestras controladas a través del análisis de una sola prueba de recuperación. La recuperación media permisible se utiliza, durante la validación del procedimiento de medición, para verificar si el sesgo es aceptable. Los rangos de error permitidos son más amplios para las pruebas de recuperación individuales que para las pruebas de recuperación media.</p> <p>Dado que el error medio es una estimación del sesgo de medición, se puede usar para cuantificar aproximadamente el componente de incertidumbre de sesgo. Si se definen un error medio máximo (<math>\bar{E}_{Max}</math>) y un error medio mínimo (<math>\bar{E}_{Min}</math>), por encima y por debajo de un valor nulo o medio, la incertidumbre estándar de un sesgo no corregido puede calcularse reduciendo el nivel de confianza del rango de error medio <math>((\bar{E}_{Max} - \bar{E}_{Min})/2)</math> dividiéndolo por un factor adecuado dependiente de la distribución seleccionada del rango. Si se considera una distribución triangular o rectangular con un nivel de confianza del 100%, el factor <math>\sqrt{3}</math> o <math>\sqrt{6}</math> se debe utilizar respectivamente. La distribución triangular es preferible cuando se espera que el error medio sea más probable en el medio del intervalo <math>[\bar{E}_{Min} ; \bar{E}_{Max}]</math>. La ecuación 4 proporciona una estimación de la incertidumbre estándar objetivo del sesgo, <math>u_{sy}^{obj}</math>, en mediciones no corregidas para el error medio:</p> $u_{sy}^{obj} = \frac{\bar{E}_{Max} - \bar{E}_{Min}}{2\sqrt{6}} \quad (4)$
-------------------------	--

#### 5.1.4 Riesgo de decisión definido

Como se señaló en la Introducción, una razón importante para establecer una incertidumbre objetivo es el uso de la incertidumbre en la evaluación del cumplimiento como se describe en detalle en la referencia [15]. La clave para la evaluación del cumplimiento es el concepto de "Reglas de decisión". Estas reglas ofrecen una receta para la aceptación o el rechazo de un producto en función del valor de la cantidad medida, su incertidumbre y el límite o límites de la especificación, teniendo en cuenta el nivel aceptable de probabilidad de tomar una decisión incorrecta. Sobre la base de las reglas de decisión, se determinan una "zona de aceptación" y una "zona de rechazo", de modo que, si el valor de la cantidad medida se encuentra en la zona de aceptación, el producto se declara conforme y, si se encuentra en la

zona de rechazo, es declarado no conforme. En esencia, el efecto de aplicar la regla de decisión es aumentar o disminuir el límite,  $Q$ , en una cantidad  $k \times u$ , llamada banda de guarda. El valor de  $k$ , y si la banda de guarda se agrega o se resta de  $Q$  depende de la elección de la regla de decisión. El valor objetivo para la incertidumbre estándar  $u$  se elige entonces en base a un valor aceptable del tamaño para la banda de guarda.

Por ejemplo, cuando se comprueba el cumplimiento con un límite máximo,  $Q^{max}$ , donde la regla de decisión requiere una alta probabilidad de que se exceda el límite antes de declarar el incumplimiento, la banda de guarda se agrega a  $Q^{max}$ . Esto significa que un resultado de medición tan grande como  $(Q^{max} + k \times u)$  llevará a una declaración de cumplimiento [15] y se debe elegir un valor

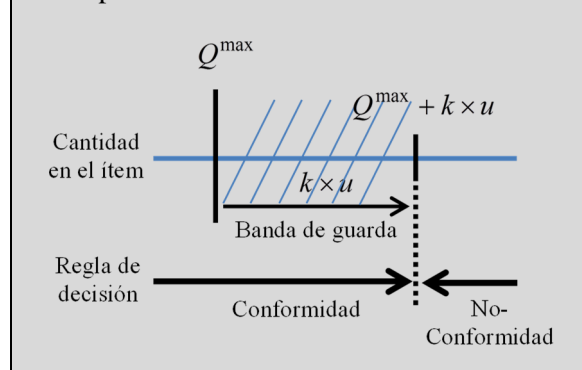


objetivo para  $u$  de tal manera que esto sea aceptable (Figura 1).

Si en el ítem analizado se define un valor de cantidad,  $q^{max}$ , mayor que  $Q^{max}$ , por encima del cual un ítem debería declararse correctamente como no conforme con una probabilidad mayor que  $P_1$ , este valor se puede usar para definir la incertidumbre objetivo.

A continuación, se describe un escenario específico de control del riesgo de aceptar un ítem donde la decisión de cumplimiento se toma de la cantidad medida de una muestra de laboratorio, pero no se tiene en cuenta qué tan representativo es el valor medido en relación con un objetivo de muestreo. En la mayoría de los reglamentos, una decisión de cumplimiento se toma del resultado de una medición en una muestra de laboratorio colectada de acuerdo con un procedimiento regulado y, por lo tanto, no debe cuestionarse la incertidumbre de muestreo o la representatividad de la muestra. Si la medición tiene como objetivo inferir información sobre la composición de una gran población muestreada, la incertidumbre objetivo debe incluir el muestreo y la incertidumbre posterior al muestreo.

Figura 1: El criterio de decisión para el cumplimiento de la cantidad de un ítem con una cantidad máxima,  $Q^{max}$ , donde una "banda de guarda" garantiza una decisión de que el valor de la cantidad medida tiene una baja probabilidad de decidir incorrectamente el incumplimiento.



Por ejemplo, cuando se aplican las siguientes condiciones para decidir el cumplimiento del producto (C1 a C4):

C1) Distribución de la medición: los valores atribuibles al mensurando  $Q$ , derivados de un

valor de la cantidad medida  $q$ , tienen una distribución aproximadamente normal.

C2) Se define un límite máximo,  $Q^{max}$ .

C3) Regla de decisión: el producto se considera no conforme si existe, al menos, una alta probabilidad  $P_1$  de que el valor de  $Q$  exceda  $Q^{max}$ , es decir, si el valor de la cantidad medida,  $q$ , menos un múltiplo adecuado de su incertidumbre estándar,  $k \times u$ , está por encima de  $Q^{max}$  (es decir,  $(q - k \times u) > Q^{max}$ ). El factor de multiplicación,  $k$ , de la incertidumbre estándar,  $u$ , será típicamente la  $t$  de Student de una cola,  $t_1$ , para el nivel de confianza  $P_1$  y los grados de libertad de  $u$  [15]. La cantidad  $k \times u$  es la banda de guarda para la evaluación de cumplimiento y debe especificarse un valor máximo de  $u$  para mantener el tamaño de la banda de guarda en un nivel aceptable.

C4) Riesgo de decisión: una forma de establecer implícitamente un valor máximo de  $u$  es establecer un límite en el valor de la cantidad máxima medida,  $q^{max}$ , que es aceptable para que la muestra se declare conforme, por ejemplo,  $q^{max} = Q^{max} \times (1 + x)$ . Al establecer el valor de  $x$ , debe tenerse en cuenta que para un valor de cantidad medida de  $Q^{max} \times (1 + x)$  hay una probabilidad del 50% de que el valor de  $Q$  exceda esto y una probabilidad de  $(1 - P_1)$  que exceda  $Q^{max} \times (1 + 2x)$ .

En este caso,  $u^{tg}$  se estima mediante la siguiente ecuación:

$$u^{obj} = \frac{q^{max} - Q^{max}}{t_1} \quad (6)$$

Si un límite mínimo,  $Q^{min}$ , es la condición definida, la regla de decisión es equivalente a C3 para valores más pequeños que  $Q^{min}$  (es decir  $(q + k \times u) < Q^{min}$ ), y un valor máximo de  $u$  se establece implícitamente de una manera similar, entonces  $u^{obj}$  se estima por la ecuación (7):

$$u^{obj} = \frac{Q^{min} - q^{min}}{t_1} \quad (7)$$

donde  $q^{min}$  es el valor de la cantidad mínima medida que es aceptable para que la muestra se declare conforme.

## 5.2 Criterio de evaluación de aptitud ó de consenso

Si los documentos de referencia de los límites de especificación para el mensurando no definen los requisitos de calidad de la medición, esta información puede inferirse de cómo se evalúan las mediciones en los ensayos de aptitud (5.2.1), o de la dispersión de los resultados de diferentes laboratorios cuando se considere adecuado evaluar el acuerdo de tales resultados (5.2.2).

### 5.2.1 Ensayos de aptitud

En la mayoría de los campos analíticos, el rendimiento en los ensayos de aptitud se evalúa calculando “puntuaciones z”, z, estimadas a partir de la relación entre el error de medición y una desviación estándar asignada:

$$z = \frac{x_i - X_{\text{Ref}}}{\sigma} \quad (8)$$

donde  $x_i$  es el valor reportado por el laboratorio,  $X_{\text{Ref}}$  es el valor de referencia y  $\sigma$  es la desviación estándar definida para esta evaluación. Cuando  $\sigma$  es establecido por el proveedor de ensayos de aptitud para examinar si los métodos que se están estudiando son adecuados para su uso previsto, se puede usar para definir la incertidumbre estándar objetivo ( $u_c^{\text{obj}} = \sigma$ ). En el análisis del agua potable para componentes principales, generalmente se utiliza un  $\sigma$  de 7.5-10 % de  $X_{\text{Ref}}$  [16, 17]. Para el control europeo de los residuos de plaguicidas en los productos alimenticios,  $\sigma$  es 25 % del valor de referencia  $X_{\text{Ref}}$  [13].

### 5.2.2 Reproducibilidad de la medición

Siempre que la reproducibilidad de la medición,  $s_R$ , o el límite de reproducibilidad,  $R$  (donde  $R=2.83s_R$ ) [11], esté disponible en el

procedimiento estándar o en el informe de una comparación entre laboratorios para un método particular, que haya sido aceptado como adecuado para su propósito previsto, entonces  $s_R$  se puede utilizar para establecer la incertidumbre estándar objetivo para el valor de la cantidad específica. Estos datos experimentales se pueden convertir en un valor de desempeño objetivo si la  $s_R$  estimada se considera adecuada para la evaluación del acuerdo de resultados de varios laboratorios (por ejemplo, mediante el cálculo del límite de reproducibilidad). Si la  $s_R$  es obtenida de un estudio colaborativo donde el acuerdo entre los valores de las cantidades medidas es aceptable,  $s_R$  puede ser fácilmente utilizada para establecer  $u_c^{\text{obj}}$  ( $u_c^{\text{obj}}=s_R$ ). Sin embargo, si  $s_R$  se estima a partir de resultados de laboratorios para los cuales se concluye que presentan una grave falta de acuerdo en sus resultados, esta información del interlaboratorio no será adecuada para definir  $u_c^{\text{obj}}$ .

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el estudio de reproducibilidad deben ser examinadas para determinar si se deben considerar otras fuentes de incertidumbre para estimar  $u_c^{\text{obj}}$ . En algunos casos, la reproducibilidad es estimada en las últimas etapas del proceso de medición y se debe realizar una evaluación de la incertidumbre de los pasos preanalíticos y/o primeras etapas analíticas que sean relevantes.

Para mediciones racionales<sup>1</sup>, donde el sesgo atribuido a los principios físico-químicos del procedimiento,  $\delta$ , puede ser significativo, si  $s_R$  no se estima a partir de una diversidad adecuada de procedimientos de medición<sup>2</sup>, se debe considerar un sesgo objetivo,  $\delta^{\text{obj}}$ , en el cálculo de  $u^{\text{obj}}$ . En este caso,  $s_R$  y el sesgo,  $\delta^{\text{obj}}$ ,

<sup>1</sup> Las mediciones racionales son mediciones de mensurandos (mensurandos racionales) definidos independientemente del procedimiento de medición utilizado. En contraste, las mediciones empíricas u operacionalmente definidas son mediciones de mensurandos (mensurandos empíricos) definidos para un procedimiento de medición específico. La determinación del oro total en una muestra de producto de minería es un ejemplo de medición racional, ya que se pueden usar diferentes procedimientos para medir la misma cantidad. Se pueden realizar diferentes procedimientos de preparación de muestras antes de la etapa de cuantificación.

Por otro lado, la determinación del oro extraíble por agua regia en una muestra de producto minero, utilizando un procedimiento A, estima una cantidad empírica que depende de las proporciones relativas de la porción analítica y la mezcla de ácido, y las condiciones de temperatura definidas en el procedimiento A. El procedimiento A define la cantidad medida.

<sup>2</sup> De acuerdo con el VIM [1], la reproducibilidad de la medición se refiere al acuerdo de resultados de diferentes laboratorios que utilizan el mismo o un diferente procedimiento de medición para determinar el mismo mensurando.

deben combinarse de acuerdo con la ecuación (9) [18]:

$$u^{obj} = \sqrt{s_R^2 + (\delta^{obj}/l)^2} \quad (9)$$

donde  $l$  es  $\sqrt{3}$  o  $\sqrt{6}$  suponiendo que  $\delta^{obj}$  tiene una distribución rectangular o triangular y un nivel de confianza del 100%. Esta ecuación no es adecuada para definir los valores de desempeño objetivo si la dispersión observada de los resultados de los laboratorios se considera demasiado alta para el propósito habitual de las mediciones.

En el sector alimentario, la ecuación de Horwitz [19] o la ecuación modificada de Horwitz [20] se utiliza para definir la reproducibilidad objetivo,  $s_R^{obj}$ , para el análisis de componentes menores o mayores, inorgánicos u orgánicos. Por lo tanto, esta relación también se puede utilizar para definir la incertidumbre objetivo. Sin embargo, como la ecuación de Horwitz es un modelo predictivo de la reproducibilidad, que tiene en cuenta la fracción de masa del analito, debe verificarse la adecuación de la incertidumbre objetivo para el uso previsto de las mediciones.

### 5.3 Estudios de coste/beneficio

Fearn et al. [21] discutieron el uso de modelos de la variación del costo de medición con incertidumbre, del impacto económico de decisiones erradas a partir de mediciones y de la distribución de probabilidad de la cantidad medida en los elementos estudiados, para seleccionar condiciones de medición capaces de minimizar el costo general del control realizado. Sin embargo, este enfoque es difícil en los casos en que el impacto económico de la medición es difícil de cuantificar o modelar.

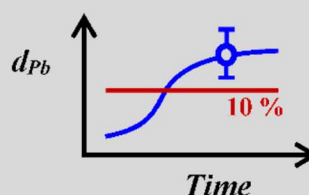
### 5.4 Magnitud de las tendencias observadas

Se realizan muchas mediciones importantes para medir una tendencia, para distinguir elementos con orígenes diferentes, o donde no hay o hay poca información sobre la composición de un artículo analizado. El monitoreo de la reducción de un contaminante en agua de río, el estudio de la distribución de un medicamento en diferentes órganos de animales de prueba y la determinación de la composición de un meteorito, son solo algunos ejemplos. En estos casos, la calidad de la medición debe ser adecuada para detectar

tendencias significativas o diferencias de los elementos a analizar. La incertidumbre estándar de la medición debe ser, al menos, 4 veces más pequeña que las tendencias o diferencias que necesitan detectarse (ver el siguiente párrafo para la deducción de este factor) (Ejemplo 3).

#### Ejemplo 3:

Si se necesita detectar una reducción de plomo ( $d_{pb}$ ) de más del 10% en un suelo contaminado, se debe desarrollar un procedimiento de medición para garantizar el cálculo de la tasa de reducción con una incertidumbre estándar no mayor que el 2.4% (i.e. 2.4 % = 10 % / 4.2).



El múltiplo de 4 proviene de la ecuación utilizada para verificar la compatibilidad de los resultados de medición en un nivel de confianza del 99% [1]. Por lo general, estas evaluaciones se realizan a un nivel de confianza del 99% para garantizar una probabilidad de error de tipo I (es decir, la probabilidad de rechazar una equivalencia verdadera) sea solo del 1%.

Para dos resultados de medición  $[(x_A \pm k_A \cdot u_A)$  y  $(x_B \pm k_B \cdot u_B)$ , donde  $x_i$ ,  $k_i$  y  $u_i$  son el valor de la cantidad medida, el factor de cobertura y la incertidumbre estándar de la medición  $i$  ( $i=A$  o  $B$ )], la incertidumbre estándar,  $u_d$ , de la diferencia ( $x_A - x_B$ ) es:

$$u_d = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (10)$$

Para que la diferencia sea significativa a un nivel de confianza del 99%:

$$\rho_{AB} = |x_A - x_B| > t_d \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (11)$$

donde  $\rho_{AB}$  es el intervalo de valores y  $t_d$  es el valor crítico de la  $t$  de Student para un nivel de confianza del 99 % y los grados de libertad asociados con  $u_d$ .

Si  $x_A$  y  $x_B$  se estiman con un alto número de grados de libertad,  $k_d$  es aproximadamente 3. Suponiendo que  $u_A$  y  $u_B$  son iguales ( $u_A = u_B = u$ )

ya que  $x_A$  and  $x_B$  son similares, los resultados de la medición no son metrológicamente compatibles, y por lo tanto, pueden representar diferentes valores, si la siguiente condición es válida:

$$\rho_{AB} > 3\sqrt{2}u \quad (12)$$

Por lo tanto, la incertidumbre estándar objetivo,  $u^{\text{obj}}$ , requerida para distinguir un rango mínimo,  $\rho^{\text{min}}$ , entre  $x_A$  y  $x_B$ , es  $(\rho^{\text{min}}/(3\sqrt{2}))$ ; es decir,  $u$  debería ser, al menos,  $(3\sqrt{2}=4.2)$  veces más pequeño que  $\rho^{\text{min}}$  para distinguir este rango mínimo.

Si se espera que  $u_d$  esté asociada con un bajo número de grados de libertad,  $k_d$  debe ajustarse consecuentemente.

Si se sabe que algunos efectos sistemáticos que afectan la determinación de  $x_A$  y  $x_B$  son los mismos, no deben incluirse en la estimación de  $u_d$ . Por ejemplo, si la determinación del contenido de plomo en un suelo antes y después de un tratamiento es realizada en el mismo laboratorio y usando la misma calibración, algunos efectos sistemáticos que afectan a  $x_A$  y  $x_B$  individualmente no afectarán a  $\rho_{AB}$ . En ese caso, en lugar de combinar las  $u_A$  y  $u_B$ , utilizando la ecuación (10), es preferible evaluar la función  $\rho_{AB}$  con todas sus variables compartidas e independientes (Ejemplo 4). Los métodos numéricos para combinar componentes de incertidumbre, como los métodos de Kragten y Monte Carlo [4] son particularmente útiles en estas situaciones complejas.

**Ejemplo 4:**

Si se usa la misma calibración para medir espectrofotométricamente la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de agua residual antes y después de un tratamiento específico, y ambas muestras se diluyen para ser medidas en un rango similar de concentración, el sesgo asociado con la calibración se cancela en la tendencia estimada del valor de la DQO.

## 5.5 Información desde un ámbito diferente

Muchas mediciones analíticas se realizan cuando los valores objetivo de las características de desempeño de la medición no están disponibles, y los ensayos de aptitud u otras comparaciones no se promueven regularmente. En estos casos, la incertidumbre objetivo se puede definir considerando valores objetivo para las características de desempeño de las mediciones para propósitos similares o relacionados.

Los límites de especificación y las incertidumbres objetivo de la medición se definen teniendo en cuenta el uso de la cantidad medida, lo que puede variar desde la gestión de las necesidades de salud públicas o individuales hasta la gestión de los intereses financieros. Si se identifica similitud entre los usos, la incertidumbre objetivo definida para una combinación "analito/matriz/meta de medición" se puede usar para definir la incertidumbre objetivo en otros problemas analíticos. Esta extrapolación es más fácil cuanto más similares o estrechamente relacionados están los problemas analíticos.

Cuando se observa una clara diferencia en la demanda del control de dos cantidades, esto puede usarse para justificar una proporción definida entre las incertidumbres de medición objetivo respectivas (Ejemplos 5 y 6).

### **Ejemplo 5:**

La incertidumbre objetivo asociada con la cuantificación de oro en aleaciones de oro puro, debe ser menor que la definida para los análisis de oro en productos mineros.

### **Ejemplo 6:**

La incertidumbre objetivo de mediciones de plomo en agua potable, debe ser menor que la asociada con mediciones de plomo en aguas residuales.

Esta extrapolación es menos obvia si se estudian parámetros diferentes, pero también es posible (Ejemplo 7).

### **Ejemplo 7:**

La incertidumbre objetivo de mediciones de contaminantes en aerosoles, como el total de plomo, debe ser menor que la de Medición de sulfato en la fracción soluble en agua de los aerosoles usada para identificar su origen antropogénico o natural [22].

La incertidumbre objetivo también puede transferirse dentro del mismo sector analítico. Por lo general estos valores varían de componentes mayores a menores. En algunos casos, las incertidumbres objetivo de la medición para los parámetros orgánicos son mayores que para los parámetros inorgánicos debido a las limitaciones analíticas.

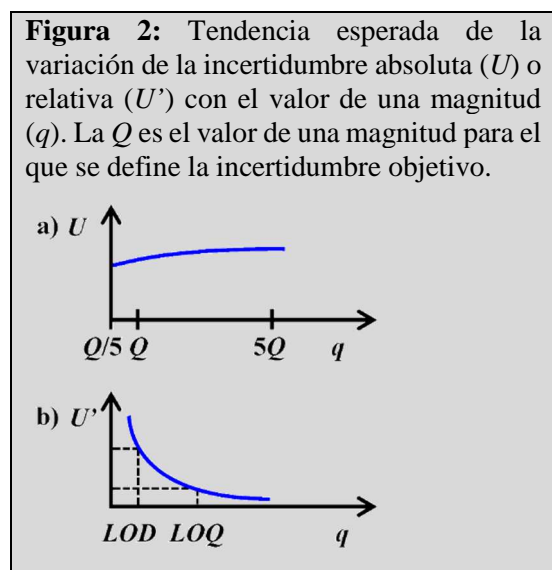
Cualquier uso de la incertidumbre objetivo de otro campo analítico debe estar claramente justificado. Debe evitarse la extrapolación consecutiva de la incertidumbre objetivo entre varios problemas analíticos, ya que tiende a ser menos probable que ésta se pueda armonizar.

En algunos casos, la definición de la incertidumbre objetivo debe equilibrar la necesidad de asegurar la aceptación, por parte de un individuo o la comunidad, y la posibilidad de que la incertidumbre objetivo tenga en cuenta el estado del arte de los procedimientos de medición. Aquellos sin antecedentes analíticos o metrológicos en el campo particular de medición, tienden a solicitar una incertidumbre pequeña y poco realista. En estos casos, el analista debe aclarar por qué la incertidumbre objetivo propuesta es la adecuada.

## 6 Variación de la incertidumbre objetivo con el valor de una magnitud

Si la incertidumbre objetivo es, o puede ser, definida solo para algunos valores de una magnitud y se debe comprobar el desempeño de la medición en un intervalo de valores de una magnitud, se puede utilizar la variación esperada de la incertidumbre con la magnitud, junto con el valor de  $u^{obj}$  definido para algunas magnitudes específicas, para definir  $u^{obj}$  para todo el intervalo.

La incertidumbre,  $U$ , tiende a incrementar ligeramente con la magnitud, siendo aproximadamente constante en intervalos estrechos de magnitudes. Para simplificar, en muchos casos, se puede suponer que la incertidumbre es constante desde cinco veces menos ( $Q/5$ ) y hasta cinco veces más ( $5Q$ ) que el valor de una magnitud  $Q$  (es decir, de  $Q/5$  a  $5Q$ ) (Figura 2a).

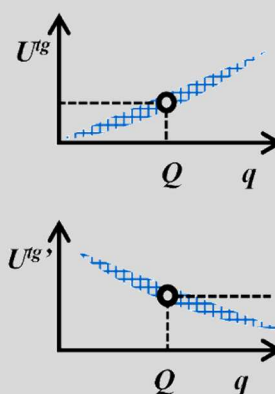



La incertidumbre relativa,  $U'$ , disminuye con el incremento del valor de una magnitud, esta reducción empieza a ser pronunciada desde  $LOD$  hasta cerca de  $2LOQ$ . Por encima de  $2LOQ$ , la incertidumbre relativa tiende a ser aproximadamente constante (Figura 2b).

Estas tendencias frecuentes [22-23] sugieren que la incertidumbre objetivo relativa fijada en un valor de una magnitud es factible por encima de ese nivel, y una incertidumbre objetivo es aplicable hasta cinco veces por debajo de este nivel (Ejemplo 8). En muchos casos, la incertidumbre objetivo puede utilizarse incluso en valores más bajos, ya que la incertidumbre tiende a disminuir con la reducción de la magnitud.

### Ejemplo 8:

Si la incertidumbre objetivo se define para el valor de una magnitud  $Q$ , la misma incertidumbre objetivo puede ser utilizada debajo de  $Q$ , y la incertidumbre objetivo relativa respectiva se puede utilizar por encima de  $Q$ :



donde  representa la tendencia esperada de  $U$  o  $U'$  con el valor de una magnitud.

Dado que la incertidumbre objetivo es particularmente importante en el límite de especificación, cualquier extrapolación a este valor crítico debería incluir una consideración de la idoneidad de la incertidumbre objetivo.

## 7 Comparación de la incertidumbre estimada con la incertidumbre objetivo

En principio, la incertidumbre debería ser menor que el valor objetivo, pero si la incertidumbre objetivo no está definida en una regulación o en una especificación, se puede considerar una tolerancia adicional del (20-30) % debida a la variabilidad del proceso de estimación de la incertidumbre. La GUM [3] discute que los analistas deberían conocer la variabilidad del proceso de la estimación de la

incertidumbre, ilustrándolo por medio de la variabilidad de la estimación de la desviación estándar de una población de un pequeño número de resultados (párrafo E.4.3 en [3]).

La tolerancia del (20-30) % se define teniendo en cuenta los usuales grados de libertad de las incertidumbres estándar de las mediciones en química y los modelos de su variabilidad.

## 8 Optimización de la incertidumbre de medida

La incertidumbre de medida debe ser reducida cuando en la comparación con la incertidumbre objetivo se demuestra que la medida no es adecuada para el uso previsto. La incertidumbre de medida puede ser reducida si se pueden minimizar los componentes significativos de la incertidumbre. El llamado enfoque bottom-up [12] para la evaluación de la incertidumbre produce modelos más adecuados para esta optimización, donde se pueden establecer vínculos directos entre las

mejoras en los pasos o efectos analíticos y la reducción de la incertidumbre global. Cuando esta información no está disponible y/o los cambios en el procedimiento de medida o los materiales de referencia utilizados no reducen la incertidumbre a un nivel adecuado, si el componente de precisión es significativo, el analista puede reducir la incertidumbre al reportar la media de las mediciones repetidas de las muestras.



## 9 Uso de la incertidumbre objetivo como guía para la validación

La definición de la incertidumbre objetivo puede ser utilizada como guía para la validación del procedimiento de medida, sugiriendo valores objetivo para las diversas características de desempeño, determinadas antes de la evaluación de la incertidumbre, como la repetibilidad, la precisión intermedia, el límite de cuantificación o la recuperación media. Los algoritmos utilizados para convertir estos datos de desempeño en un componente de incertidumbre se deberían utilizar en este aseguramiento. (Tabla 1).

Por lo general, la validación o la verificación interna de un procedimiento implica la evaluación de la repetibilidad, la precisión intermedia, la veracidad, la linealidad, el límite de cuantificación y la incertidumbre.

La desviación estándar de repetibilidad no debería ser mayor de 1/5 a 1/3 de la incertidumbre estándar objetivo para permitir la contribución esperada de los otros componentes de incertidumbre.

La desviación estándar de la precisión intermedia, un componente principal de incertidumbre en la mayoría de las mediciones en química; no debería ser mayor de 1/3 o hasta la mitad [24] de la incertidumbre estándar objetivo.

La incertidumbre objetivo puede guiar la definición del límite de cuantificación objetivo si este límite se estima en condiciones de precisión intermedia. Como el coeficiente de variación en el LOQ es del 10 % [25], el valor de una magnitud donde se espera esta precisión debería corresponderse con el LOQ. Suponiendo que la precisión intermedia al cuadrado constituye la mitad de la incertidumbre estándar al cuadrado, la incertidumbre estándar relativa esperada en el LOQ es 14 %  $(0,14 = \sqrt{(0,1)^2 + (0,1)^2})$ . En consecuencia, los modelos predictivos de la

incertidumbre cercana al LOQ se pueden usar para definir el valor objetivo para el límite (Ejemplo 9).

Las pruebas de veracidad implican la determinación del error de medida (es decir, el valor de una magnitud medida menos un valor de una magnitud de referencia). A diferencia de la veracidad, el error es una propiedad cuantitativa. El error observado durante la evaluación de la linealidad de la medida o durante el análisis de un material de referencia no debería ser mayor que la mitad de la incertidumbre estándar objetivo. Los criterios para los errores observados parecen ser menos estrictos que para la precisión, pero reflejan cómo este componente contribuye a la incertidumbre (Tabla 1).

### Ejemplo 9:

Para la determinación de la demanda química de oxígeno en aguas residuales para comprobar el cumplimiento con la Directiva 91/271 / CEE, se define una incertidumbre estándar relativa objetivo del 10 % [23] para el límite de 125 mg L<sup>-1</sup> [26]. Por tanto, a 125 mg L<sup>-1</sup> la incertidumbre estándar objetivo es 12,5 mg L<sup>-1</sup>. Como la incertidumbre debería ser aproximadamente constante entre 25 mg L<sup>-1</sup> y 625 mg L<sup>-1</sup> (es decir, cinco veces menos y más de 125 mg L<sup>-1</sup>), la  $u'$  es 14 % a 89 mg L<sup>-1</sup>  $(0,14=12,5/89)$ . Por lo tanto, el valor máximo para el límite de cuantificación sería 89 mg L<sup>-1</sup>.

El presente criterio para las diversas características de desempeño debería ser solo indicativo, ya que la menor magnitud de un efecto puede permitir una evaluación más flexible de los otros.

## 10 Ejemplos

Las siguientes secciones presentan ejemplos de definición de incertidumbre de medición objetivo en escenarios descritos previamente.

### 10.1 Intervalo de conformidad definido

En la Unión Europea, la calidad del agua de baño, sean aguas corrientes o estancas, dulces o marinas, es regulada por la Directiva 76/160/CEE del Consejo [27], en la cual se basan los programas nacionales de monitoreo. Esta legislación establece límites para parámetros microbiológicos y fisicoquímicos y algunos contaminantes. El pH del agua de baño debería encontrarse entre 6 – 9 pero existen disposiciones en cuanto a exceder estos límites bajo determinadas condiciones. Por lo tanto, la medición de pH en agua de baño debería ser capaz de distinguir entre valores de pH dentro de este intervalo. De acuerdo a la metodología propuesta en la sección 5.1.2, la incertidumbre expandida debería ser menor o igual a  $[(9-6)/8] = 0,38$  unidades de pH (es decir,  $U^{obj}=0,38$ ). Este desempeño es fácilmente alcanzable con determinaciones potenciométricas utilizando electrodos de vidrio combinado.

### 10.2 Características de desempeño de medición definidas

En la Unión Europea, el monitoreo de la calidad del agua potable debe ser sustentado por mediciones realizadas según procedimientos que cumplan con los requisitos presentados por la Directiva 98/83/CE de Consejo [9]. Esta directiva establece valores máximos para el “Límite de Detección”, “Veracidad” y “Precisión” definidos de forma diferente que la última edición del VIM [1]. Los valores máximos definidos para las características de desempeño son múltiplos del “valor paramétrico”, es decir, el límite regulatorio para el mensurando de interés.

En la Directiva 98/83/CE, “veracidad” se define como la diferencia entre el valor medio estimado a partir de un gran número de mediciones repetidas y el valor verdadero convencional, y dado que esto no es conocido, requiere de cierta interpretación. La precisión  $\phi$  es el “doble de la desviación estándar

relativa” de mediciones realizadas “dentro y entre lotes”. Aplicando terminología del VIM [1], la “veracidad” está relacionada al error  $\tau$  (es decir, el valor de la cantidad medida menos un valor de cantidad de referencia) y “precisión” definida según la Directiva es el doble de la desviación estándar de repetibilidad o precisión intermedia.

Para Cd en agua potable, el valor paramétrico (es decir, el límite superior) es  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , y  $\tau$  y  $\phi$  son  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\tau = \phi = 10\% \cdot 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

De acuerdo a la Ec.(5):

$$\begin{aligned} u_c^{obj} &= \sqrt{(u_{ra}^{obj})^2 + (u_{sy}^{obj})^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\tau}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\phi}{2}\right)^2} = \quad (13) \\ &= 0,32 \mu\text{g L}^{-1} \end{aligned}$$

Si, por ejemplo, la incertidumbre estándar de la medición,  $u$ , es  $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ , la medición no cumple con este requisito, el cual es una adición a los requisitos de desempeño obligatorios establecidos en la Directiva. De hecho, si  $u$  es mayor que  $u_c^{obj}$ , por lo menos uno de los requisitos de desempeño de la legislación no se ha cumplido. No obstante, si los resultados cuantitativos de Cd son considerados como la media de dos duplicados realizados por dos analistas, la  $u_{(mean)}$  se torna menor que  $u_c^{obj}$  ( $u_{(mean)} = 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (ver sección 8). Si se reportan resultados de medición a partir de duplicados obtenidos a partir de dos analistas, la precisión del resultado final resulta adecuada en relación al criterio de desempeño especificado en la Directiva. En este caso, se puede tomar la decisión de que el incumplimiento en el contenido de cadmio en agua potable según la Directiva 98/83/EC, se basa en la media de un duplicado de medición realizado por dos analistas.

### 10.3 Riesgo de decisión definido

Es de conocimiento que las buenas prácticas de manufactura aplicadas a aleaciones de oro/plata/cobre que serán utilizadas en artefactos de oro, producen materiales cuya desviación en el contenido de oro no supera 5

‰ de la composición objetivo [28] debiéndose a la incertidumbre de la pureza conocida y al pesaje de los metales puros. Por lo tanto, las desviaciones en contenido de oro mayores a 5 ‰ solo son esperables si se permiten malas prácticas de manufactura o en situaciones fraudulentas. Los artefactos pueden marcarse de 19,2 quilates (por ejemplo, oro 800 ‰) si se prueba que el contenido de oro está por encima de este límite, realizando la evaluación de conformidad sin tomar en cuenta la incertidumbre. Sólo si la cantidad de oro medida es superior a 800 ‰, el producto cumple la especificación de 19,2 quilates. Para asegurar que existe una probabilidad de por lo menos 99 % de decidir que un producto con un contenido de oro por lo menos 5 ‰ mayor que 800 ‰ (es decir 805 ‰) es conforme, la determinación debería llevarse a cabo con una incertidumbre estándar no mayor a 2,1 ‰ [ $u^{obj}=5 \text{ ‰}/t_1=5 \text{ ‰}/2,33=2,1 \text{ ‰}$ ] (sección 5.1.4), donde  $t_1=2,33$  es el estadístico t de Student de una cola para un número de grados de libertad elevado y un nivel de confianza de 99%.

#### 10.4 Ensayos de aptitud

La adulteración de aceite vegetal con aceite mineral ha sido detectada en productos comercializados en Europa. Esta situación desencadenó la organización de un ensayo de aptitud para la determinación de contenido de aceite mineral en aceite de girasol [29], por el Instituto de Materiales y Mediciones de Referencia (IRMM según sus siglas en inglés) de la Comisión Europea, para evaluar la calidad de las mediciones realizadas en Europa. El proveedor de este ensayo de aptitud evaluó el desempeño de los laboratorios a través del cálculo de z-score utilizando la mediana de los resultados de los participantes y una desviación estándar asignada de 25% del valor de la mediana. Esta desviación estándar de referencia fue definida en un taller internacional y, por lo tanto, se entiende que refleja la postura de un número representativo de expertos.

Para estas mediciones, la incertidumbre estándar relativa objetivo,  $u^{obj}$ , es 25 %.

#### 10.5 Reproducibilidad de medición

La aplicación de pentaclorofenol (PCF) para la preservación de cuero fue prohibida o restringida en varios países europeos debido a

su alta toxicidad y persistencia. La norma ISO 17070 [30] describe un procedimiento para la medición de PCF en cuero. Esta norma provee valores de reproducibilidad a varios niveles de fracción de masa, estimados a partir de un estudio colaborativo. Por ejemplo, a un nivel de 5 mg kg<sup>-1</sup>, la desviación estándar de reproducibilidad establecida es 0,6 mg kg<sup>-1</sup>. Por lo tanto, para la medición de resultados en el rango de 1 a 25 mg kg<sup>-1</sup>, la incertidumbre estándar objetivo puede tomarse como 0,6 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 10.6 Magnitud de tendencias estudiadas

La optimización de sistemas de tratamiento de efluentes mediante la modificación de condiciones en una planta piloto es controlada por la reducción porcentual de la demanda química de oxígeno (DQO) tras el tratamiento. Si la reducción de DQO en un 5% es considerada relevante, la determinación de la reducción de DQO debería ser efectuada con una incertidumbre estándar no mayor que 1,2 % (es decir, 1,2 % = 5 % / 4,2) (ver sección 5.4). La incertidumbre de las mediciones de reducción de DQO, para ser consideradas cuando se comparan sistemas de tratamiento, deberían solamente tomar en cuenta los componentes de incertidumbre responsables de las desviaciones en las reducciones de DQO comparadas. Por ejemplo, si porciones del mismo efluente se tratan en sistemas de tratamiento competidores, la incertidumbre de la determinación de DQO de entrada debería ser excluida de estos cálculos. Análogamente, si la misma referencia es utilizada en ambas determinaciones de DQO, la incertidumbre asociada con esta referencia no afectará la relación.

#### 10.7 Información desde un ámbito diferente

La Directiva UE 2008/50/CE [7] relativa a calidad de aire ambiente define límites máximos para diversos contaminantes en aire junto con incertidumbres objetivo para su medición. Las mediciones de calidad de aire se dividen en “fijas” e “indicativas”, siendo los requisitos de calidad para las mediciones indicativas menos estrictas que para las fijas.

Esta Directiva sugiere complementar la cuantificación de contaminantes con la determinación del origen antropogénico o natural de los aerosoles. Las fracciones de masa de algunos iones en la porción soluble en agua del aerosol son parámetros clave para identificar su origen. Sin embargo, en la Directiva no se definen límites de especificación o incertidumbres de medición objetivo para estos parámetros.

Dado que la fracción de masa de un ion específico en la porción soluble en agua del aerosol no se está comparando con ningún límite de especificación, los requisitos de calidad para las mediciones indicativas de contaminantes parecen ser una referencia adecuada para las mediciones de estos agentes de baja toxicidad.

Las mediciones indicativas de diversos parámetros tienen una incertidumbre expandida relativa objetivo en el rango entre 25 – 50%. Por lo tanto, una incertidumbre expandida relativa objetivo de 40% parece ser adecuada para la determinación de fracción de masa de cloruro, nitrato y sulfato soluble en agua en aerosoles [22].

Si la variabilidad del proceso de estimación de incertidumbre es considerada, puede decidirse que  $u'$  puede ser menor que 48 % ( $u'^{max}=1,2 \cdot 40=48$  %).

### **10.8 Variación de la incertidumbre objetivo con el valor de una magnitud**

La identificación y cuantificación de pentaclorofenol (PCF) en cuero puede ser realizada siguiendo la norma ISO 17070 [30]. En este documento se reporta la repetibilidad y reproducibilidad a tres niveles de fracción de masa de PCF, los cuales fueron estimados en un estudio colaborativo. La Tabla 2 presenta la reproducibilidad observada a estas fracciones de masa<sup>3</sup>.

Las mediciones descritas en la Tabla 2 son consideradas adecuadas al uso previsto, y la información de desempeño correspondiente es considerada adecuada para definir la

incertidumbre objetivo como fue descrita en la sección 5.2.2.

---

<sup>3</sup> El ejemplo 10.5 discute el uso de datos de reproducibilidad observada a un nivel para definir la incertidumbre objetivo.

**Tabla 2:** Desviación estándar,  $s_R$ , y desviación estándar relativa,  $s'_R$ , de la reproducibilidad de las mediciones de fracción de masa de PCF,  $w_{PCF}$ , en cuero según la norma ISO 17070 [30].

$w_{PCF}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$s_R$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$s'_R$ (%)
5,0	0,6	12,0
6,7	0,8	11,9
16,8	2,1	12,5

En vista que la incertidumbre relativa tiende a decrecer con el valor de cantidad y la incertidumbre tiende a ser constante sobre un intervalo del valor de cantidad acotado, se puede aplicar el siguiente modelo de variación de incertidumbre objetivo (Tabla 3).

**Tabla 3:** Modelo de la variación de la incertidumbre estándar objetivo,  $u^{obj}$ , o incertidumbre estándar relativa objetivo,  $u'^{obj}$ , con la fracción de masa de PCF,  $w_{PCF}$ .

$w_{PCF}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$u^{obj}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$u'^{obj}$ (%)
1 – 5,0	0,6	-
5,0 – 16,8	-	12,5§
16,8 – (...)	-	12,5

§ - Valor máximo de  $s'_R$  (Tabla 2).

Dado que la estimación de la incertidumbre es variable, la incertidumbre estándar máxima permisible,  $u^{max}$ , es 1,2 veces más grande que la incertidumbre objetivo,  $u^{obj}$ . La Tabla 4 presenta la  $u^{max}$  en un rango de fracciones de masa amplio.

**Tabla 4:** Modelo de la variación de la incertidumbre estándar estimada máxima permisible,  $u^{max}$ , o incertidumbre estándar relativa,  $u'^{max}$ , con la fracción de masa de PCF,  $w_{PCF}$ .

$w_{PCF}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$u^{max}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	$u'^{max}$ (%)
1 – 5,0	0,72	-
5,0 – 16,8	-	15
16,8 – (...)	-	15

La incertidumbre estimada objetivo usando la desviación estándar de reproducibilidad a tres fracciones de masa es más exacta que el valor objetivo estimado utilizando la información a un nivel (ver sección 10.5).

## Bibliografía

1. Joint Committee for Guides in Metrology, International vocabulary of metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition – 2008 edition with minor corrections, JCGM 200, BIPM, 2012 ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)).
2. V. J. Barwick, E. Prichard (eds.), Eurachem Guide: Terminology in analytical measurement – Introduction to VIM 3, Eurachem, 2011, ISBN 978-0-948926-29-7, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
3. Joint Committee for Guides in Metrology, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100, BIPM, 2008 ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)).
4. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide CG4: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 3rd ed., Eurachem, 2012, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
5. M. L. J. Weitzel, W. M. Johnson, Using target uncertainty to determine fitness for purpose, *Accred. Qual. Assur.*, 2012, **17**, 491.
6. Reglamento (CE) 333/2007 de la Comisión de 28 de marzo de 2007 por el que se establecen los métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los niveles de plomo, cadmio, mercurio, estaño inorgánico, 3-MCPD e hidrocarburos aromáticos policíclicos en los productos alimenticios.
7. Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
8. AOAC, Guidelines for standard method performance requirements, AOAC Official Methods of Analysis, USA, 2012.
9. Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
10. B. Magnusson, U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for purpose of analytical methods – A Laboratory guide to method validation and related topics, 2nd ed., Eurachem, 2014, ISBN 978-91-87461-59-0, <http://www.eurachem.org>.
11. ISO5725-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values, ISO, Geneva, Switzerland, 1994.
12. Analytical Methods Committee, Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science, *Analyst*, 1995, **120**, 2303.
13. SANCO, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANCO/12571/2013, 2013.
14. SANCO, Technical material and preparations: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414, SANCO/3030/99 rev.4 11/07/00, 2000.
15. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment, Eurachem, 2007, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
16. RELACRE, EAA – Ensaio de Aptidão de Águas - Programa de Execução, EAA 2012 ed.: 01, 2012/02/02.
17. LGC Standards, Aquacheck Proficiency Testing Scheme – Scheme Description, January 2015.
18. ISO 21748:2010, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO, Geneva, Switzerland, 2010.
19. W. Horwitz, Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs, *Anal. Chem.*, 1982, **54**(1), 67A.
20. M. Tompson, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 2000, **125**, 385.

21. T. Fearn, S. A. Fisher, M. Thompson, S. L. R. Ellison, A decision theory approach to fitness for purpose in analytical measurement, *Analyst*, 2002, **127**, 818.
22. A. Arias, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, C. M. R. R. Oliveira, Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols, *Talanta*, 2013, **104**, 10.
23. A. M. E. V. Silva, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **699**, 161.
24. H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, I. Mäkinen, Internal quality control - Handbook for chemical laboratories, Nordtest Report TR 569, Oslo, Norway, 2011.
25. A. G. Correia, R. J. N. B. Silva, F. Pedra, M. João Nunes, Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP-OES, *Accred. Qual. Assur.*, 2014, **19**, 87.
26. Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas.
27. Directiva 76/160/CEE del Consejo de 8 de diciembre de 1976 relativa a la calidad de las aguas de baño.
28. C. Corti, R. Holliday (Ed.), *Gold – Science and Application*, CRC Press – Taylor & Francis Group, NW, USA, 2010.
29. L. Karasek, T. Wenzl and F. Ulberth, Proficiency test on the determination of mineral oil in sunflower oil – Final Report, EUR 23811EN, 2009.
30. ISO 17070:2006, *Leather – Chemical tests – Determination of pentachlorophenol content*, ISO, Geneva, Switzerland, 2006.

**eurolab** España

EURACHEM España